Versuche zur Synthese und Solvolyse von cyclischen Vinylsulfonsäureestern

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Siegfried Bocher

aus Esslingen am Neckar

1971

Versuche zur Synthese und Solvolyse von cyclischen Vinylsulfonsäureestern

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Siegfried Bocher

aus Esslingen am Neckar

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1971

Dekan: Prof. Dr. E. Bayer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Fotodruck PRÄZIS · Barbara v. Spangenberg KG · Tübingen

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

THEORETISCHER TEIL

		Seite
I	Einleitung	1
II	Aufgabe der vorliegenden Arbeit	18
III	Versuche zur Darstellung von Cyclohex-1-en-1-ylsulfonsäureestern	18
	1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-toluolsulfonat	18
	1.1. O-Tosylierung des Lithiumenolats	19
	1.2. O-Tosylierung des Natriumenolats	20
	1.3. Andere Sulfonsäureester	22
	1.3.1. Cyclohex-1-en-1-yl-m-nitrobenzolsulfonsäureester	22
	1.3.2. Cyclohex-1-en-1-yl- -naphthylsulfonat	22
	1.3.3. 1-Mesyloxycyclohex-1-en	22
	2. Darstellung und Solvolyse von Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat	24
	2.1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat	24
	2.2. Solvolyse in einem Methanol/Wasser-Gemisch 1:1	24
	3. Diskussion	25

Seite

IV Synthesen unsubstituierter, cyclischer Vinyltrifluormethansulfonsäureester und Mechanismus ihrer Solvolysen 27

1. Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 29

1.1. Darstellung 29

1.2. Solvolyse in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1 30

2. Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 31

2.1. Darstellung 31

2.2. Solvolyse in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1 32

3. Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 32

3.1. Darstellung 32

3.2. Solvolysen 33

3.2.1. in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1 33

3.2.2. Deuteroacetolyse 33

V Umlagerungen von Vinylkationen 37

1. Umlagerungen acyclischer (linearer) Vinylkationen 37

2. Umlagerungen nichtlinearer Vinylkationen 43

2.1. Ringverengungen 44

2.2. Synthesen und Solvolysen geminaler Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonate 48

2.2.1. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 48

2.2.2. 3,3-Dimethyl- und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 52

Seite

2.2.3. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 55

2.2.4. Zur Stabilität von Vinylkationen 57

VI Spezielle Trifluormethansulfonate 58

1. Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-2-yltrifluormethansulfonat 58

2. Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat 60

VII Zusammenfassung 61

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen 64

I Versuche zur Darstellung von Cyclohex-1-en-1-ylsulfonsäureestern aus Cyclohexanon 65

1. Cyclohex-1-en-1-yltosylat 65

1.1. Durch O-Tosylierung des Lithiumenolates 65

1.1.1. 1-Trimethylsiloxycyclohex-1-en 65

1.1.2. Darstellung von Methyllithium 66

1.1.3. Spaltung des Trimethylsilyläthers mit Methyllithium und anschließender Tosylierung 67

1.2. Durch Tosylierung des Natriumenolates 68

2. Andere aromatische Sulfonsäureester 69

2.1. Cyclohex-1-en-1-yl-m-nitrobenzolsulfonat 69

2.2. Cyclohex-1-en-1-yl-2-naphthylsulfonat 70

3. Versuch zur Darstellung von 1-Mesyloxycyclohex-1-en 71

Seite

II Darstellung von Cyclohex-1-en-1-yl-p-brom-benzolsulfonat 72

1. Acetalisierung von cis/trans-Cyclohexan-1,2-diol mit Benzaldehyd 72

2. Hydrolyse des Acetals 73

3. cis-1,2-Dibrosyloxycyclohexan 73

4. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat 74

III Darstellung des Trifluormethansulfonsäure-anhydrids und der Ausgangsketone 75

1. Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-anhydrid 75

1.1. Trifluormethansulfonsäure 75

1.2. Trifluormethansulfonsäureanhydrid 76

2. 2,2-Dimethylcyclohexanon 76

3. 3,3-Dimethylcyclohexanon 79

3.1. α , α' -Diacetylglutarsäurediäthylester 79

3.2. 1-Methylcyclohex-1-en-3-on 79

3.3. 3,3-Dimethylcyclohexanon 80

4. Bicyclo [4.1.0] heptan-2-on 81

4.1. 3-Bromcyclohex-1-en 81

4.2. 3-Hydroxycyclohex-1-en 82

4.3. cis-Bicyclo [4.1.0] heptan-2-ol 82

4.3.1. Cyclopropanisierung nach SIMMONS und SMITH 82

4.3.2. Cyclopropanisierung nach RAWSON und HARRISON 84

4.4. Bicyclo [4.1.0] heptan-2-on 85

Seite

IV Darstellung der Trifluormethansulfonate (Triflate) 86

1. Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 86

2. Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 87

3. Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 90

4. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 93

5. 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 96

6. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 101

7. $\Delta^{1,9}$-Octal-1-yltrifluormethansulfonat 106

8. Versuch zur Darstellung von cis-Bicyclo-[4.1.0]hept-2-en-2-yltrifluormethansulfonat 111

9. Versuch zur Darstellung von Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat 112

V Solvolysen 115

1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat 115

2. Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 115

3. Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 117

4. Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 117

4.1. Solvolyse in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1 117

4.2. Deuteroacetolyse 118

4.3. Ermittlung des Deuterierungsgrades 119

5. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 123

Seite

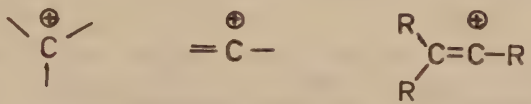
6. 3,3-Dimethyl- und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 124

7. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat 131

THEORETISCHER TEIL

I Einleitung

In der organischen Chemie nehmen Reaktionen, in deren Verlauf man das Auftreten eines Carboniumions annehmen muß, einen sehr breiten Raum ein. Die Literatur der letzten Jahrzehnte beschreibt indessen hauptsächlich Forschungsergebnisse über trisubstituierte Carboniumionen 1 mit trigonalem positivem Kohlen-



1 2 3

stoffatom. Bis vor wenigen Jahren ist über Untersuchungen von disubstituierten[1] (digonalen[2]) Carboniumionen so gut wie nicht berichtet worden. Zu den interessantesten Vertretern dieser Klasse gehören die Vinylkationen 3 mit einem sp-hybri-

---

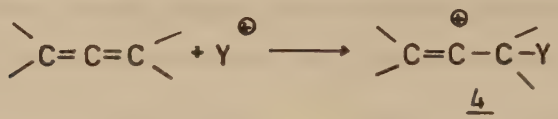
1) Unter disubstituierten Carboniumionen sollen solche verstanden werden, bei denen der positive Kohlenstoff nur zwei Substituenten trägt. Neben den Vinylkationen und den mit ihnen isoelektronischen Acyl- und Nitriliumkationen gehören hierzu auch Aryl- und Alkinylkationen; vgl. dazu H. G. RICHEY u. J. M. RICHEY in G. OLAH u. P. v. R. SCHLEYER, Carbonium Ions, Bd. 2, Interscience, New York, N. Y., 1970.

2) C. A. GROB u. C. CSEH, Helv. chim. Acta 47, 194 (1964).

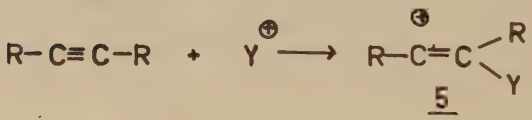
disierten Kohlenstoffatom. Formal können sie bei folgenden Reaktionen gebildet werden[3]:

1. Elektrophile Addition an Allene und Acetylene nach (1) und (2)

Bei der Addition von Mineralsäuren und bei anderen polaren Additionen an Allene treten auch Cyclobutanverbindungen auf[4)5)6)7)],



(1)



(2)

die mit einer Cyclodimerisierung der primär entstehenden Vinylkationen 4 erklärt werden[8].

Ein Spezialfall der elektrophilen Addition an Allene stellt die Homoallenylumlagerung (3) dar. Bei dieser von HANACK[9] entdeck-

---

3) Zusammenfassung: M. HANACK, Accounts Chem. Res. 3, 204 (1970).

4) Übersicht über Additionen an Allene: H. FISCHER in "The Chemistry of Alkenes", S. PATAI, Interscience Publishers, London, 1964, Kapitel 13.

5) A. A. PETROV u. A. V. FEDEROVA, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 33, 1 (1964).

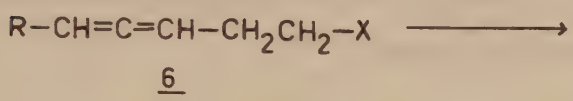
6) K. GRIESBAUM, Angew. Chem. 78, 953 (1966).

7) D. R. TAYLOR, Chem. Rev. 67, 317 (1967).

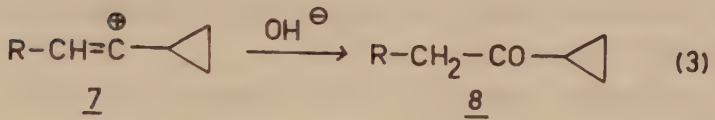
8) Übersicht: K. GRIESBAUM, Angew. Chem. 81, 966 (1969).

9) M. HANACK u. J. HÄFFNER, Tetrahedron Letters (London) 1964, 2191; Chem. Ber. 99, 1077 (1966).

ten Reaktion lagern die Homoallenylsulfonate 6 (R = H, CH_3, X = OTs) bei Solvolysen in geeigneten Lösungsmitteln neben anderen Produkten zu Alkylcyclopropylketonen 8 um. Kinetische



6



7 8 (3)

Messungen lassen auf die Beteiligung der einen Allendoppelbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen[9)-14)]. Die Bildung der Ketone 8 kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit über das durch den Cyclopropanring stabilisierte Vinylkation 7[10)] erklärt werden.

Sorgfältige mechanistische Untersuchungen von Hydratationen, Bromierungen und Hydrohalogenierungen von Acetylenen auf kine-

---

10) M. HANACK u. H.-J. SCHNEIDER, Angew. Chem. 79, 709 (1967).

11) M. BERTRAND u. M. SANTELLI, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 259, 2251 (1964); ibid. 266, 231 (1968); Chem. Comm. 1968, 718; Tetrahedron Letters (London) 1969, 2511, 2515, 3699.

12) T. L. JACOBS u. R. S. MACOMBER, J. Amer. chem. Soc. 91, 4824 (1969).

13) R. S. BLY, A. R. BALLENTINE u. S. U. KOOCK, J. Amer. chem. Soc. 89, 6993 (1967).

14) R. S. BLY u. S. U. KOOCK, J. Amer. chem. Soc. 91, 3292 (1969).

tischer Grundlage lassen bei diesen Reaktionen Vinylkationen 5 als mögliche Zwischenstufen erscheinen[15)-19)]. Analog zur Homoallenylumlagerung (3) kennt man auch die Homopropargylumlagerung (4). Sie wurde vor allem von HANACK und Mitarbeitern an vielen Beispielen untersucht[20)-26)].

---

15) R. W. BOTT, C. EABORN u. P. R. M. WALTON, J. chem. Soc. (London) 1965, 384.

16) R. C. FAHEY u. P. J. LEE, J. Amer. chem. Soc. 88, 4990 (1966).

17) P. E. PETERSON u. R. J. BOPP, J. Amer. chem. Soc. 89, 1284 (1967).

18) D. S. NOYCE, M. A. MATESICH u. P. E. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. 89, 6225 (1967).

19) D. S. NOYCE u. M. D. SCHIAVELLI, J. Amer. chem. Soc. 90, 1020, 1023 (1968).

20) M. HANACK, J. HÄFFNER u. I. HERTERICH, Tetrahedron Letters (London) 1965, 875.

21) M. HANACK u. I. HERTERICH, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3647.

22) M. HANACK, I. HERTERICH u. V. VÖTT, Tetrahedron Letters (London) 1967, 3871.

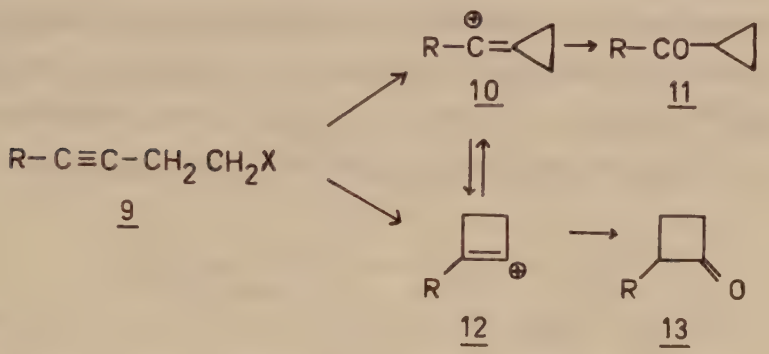
23) M. HANACK, S. BOCHER, K. HUMMEL u. V. VÖTT, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4613.

24) M. HANACK, V. VÖTT u. H. EHRHARDT, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4617.

25) H. R. WARD u. P. D. SHERMAN, J. Amer. chem. Soc. 89, 1962 (1967).

26) J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 91, 3238 (1969).

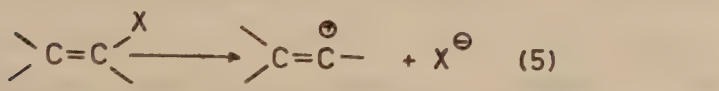
Die Sulfonsäureester 9 (R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, i-C_3H_7, OC_2H_5, CF_3; X = OTs, ONs, OSO_2-C_6H_4-m-NO_2, OSO_2-C_6H_3-3,5-$(NO_2)_2$) lie-



fern in Abhängigkeit von Lösungsmittel und ihrer Struktur Cyclopropylketone 11 und/oder in 2-Stellung substituierte Cyclobutanone 13, wobei gezeigt werden konnte, daß diese Reaktionen über die kationischen Zwischenstufen 10 und 12 verlaufen. Die Aufhebung einer π-Bindung zugunsten einer neuen σ-Bindung wird als Triebkraft dieser Reaktionen angesehen.

2. Heterolytische Abspaltung eines Substituenten am sp^2-Kohlenstoff nach (5) (Solvolysereaktionen)

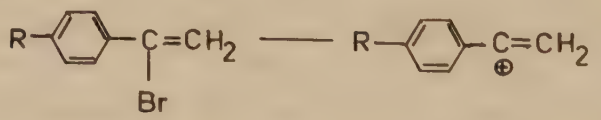
Es ist lange bekannt, daß Vinylhalogenide 14 (X = Halogen)



14

selbst in Gegenwart von Silbersalzen bei Solvolysen nur sehr

langsam reagieren[27]. Diese außergewöhnliche Reaktionsträgheit wurde mit der Annahme begründet, Vinylkationen seien instabil, obwohl die Stabilität des $CH_2=\overset{\oplus}{C}H$-Kations auf Grund der Bildungswärmen zwischen Methyl- und Äthylkation liegt[1]. Erste Versuche, ein Vinylkation solvolytisch zu erzeugen, wurden von GROB[2] unternommen. Die Solvolysen von p-substituierten α-Bromstyrolen 15 (R = NH_2, OCH_3, CH_3CONH, H) in wässrigem Äthanol



15 16a

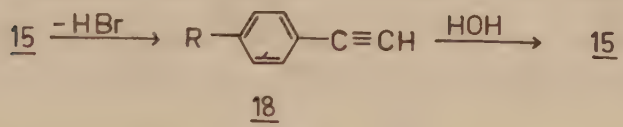
17 16b

lieferten die entsprechenden Acetophenone 17 und verliefen nach erster Ordnung. Ein Zusatz von Triäthylamin beeinflußte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, elektronenspendende Substituenten in der para-Stellung erhöhten hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. So solvolysiert die p-Aminoverbindung 15 (R = NH_2) $5{,}5.10^8$ mal schneller als das unsubstituierte α-Bromsty-

---

27) R. L. SHRINER, R. C. FUSON u. D. Y. CURTIN, Systematic Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1964, Kapitel 8.

rol (15, R = H), die p-Nitro-Verbindung 15 ($R = NO_2$) jedoch überhaupt nicht. Diese von GROB gefundenen Fakten schließen eine baseninduzierte E2-Eliminierung von Bromwasserstoff mit anschließender Wasseraddition an das Acetylen 18 aus, ebenso eine Wasseraddition an die Doppelbindung mit anschließender



18

HBr-Abspaltung. Sie unterstützen vielmehr einen Mechanismus über das mesomere Vinylkation 16. Für diese Formulierung spricht auch die größer werdende Reaktionsgeschwindigkeit, wenn von 80%igem auf 50%iges wässriges Äthanol übergegangen wird.

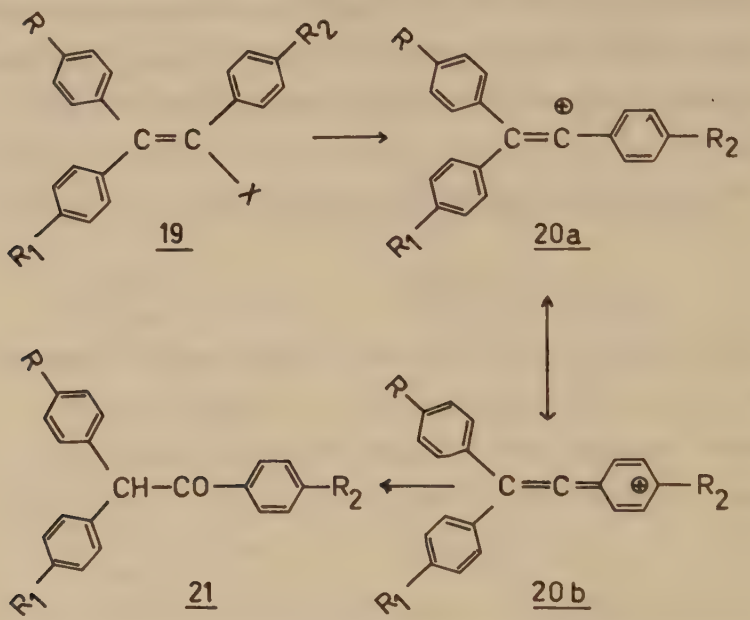
Ähnliche Reaktionen, bei denen eine Stabilisierung der positiven Ladung durch Alkylgruppen möglich ist, wurden von MILLER und KAUFMAN[28] sowie von RAPPOPORT und GAL[29] am System 19 durchgeführt. Solvolysen von 19 (z. B. R = R_1 = H, R_2 = OCH_3; X = J) in wässrigem Dimethylformamid lieferten die Benzhydrylketone 21 in einer Reaktion annähernd erster Ordnung[28]. Ein gleichionischer Salzzusatz hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit,

---

28) L. L. MILLER u. D. A. KAUFMAN, J. Amer. chem. Soc. 90, 7282 (1968).

29) Z. RAPPOPORT u. A. GAL, J. Amer. chem. Soc. 91, 5246 (1969).

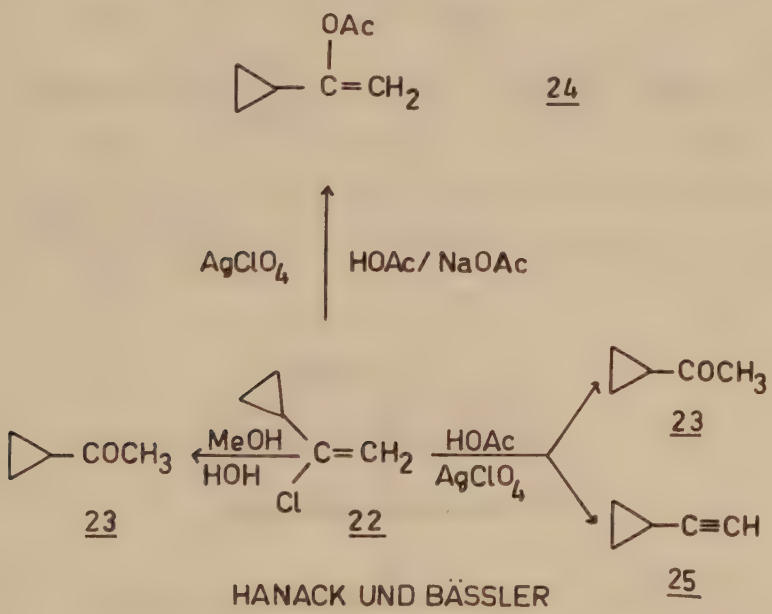
was auf einen reversiblen ionischen Prozeß unter Einbeziehung des Vinylkations 20a ⟷ 20b als Zwischenstufe schließen läßt.



Darüber hinaus bleibt ein Basenzusatz ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. Ferner erhält man einen befriedigenden ϱ-Wert (-3,6) mit der HAMMETT-Beziehung aus den σ^+-Werten für die einzelnen p-Substituenten der α-Phenylgruppe. Er ist von ähnlicher Größe wie die ϱ-Werte bei Reaktionen, die mit Sicherheit über ein Vinylkation laufen, so etwa bei der Hydratation von Phenylacetylen (σ = -3,8[19]). Eine Steigerung der Polarität des Lösungsmittels führt zu einer deutlichen Geschwindigkeitserhöhung[29]. Die m-Werte der WINSTEIN-GRUNWALD-Beziehung entsprechen jedoch nicht ganz den Erwartungen für eine reine S_N1-Reaktion (m = 0,53 für das Trianisylchloräthylen und m = 0,34 für das

Trianisylbromäthylen[29]).

Bei allen bisher beschriebenen Solvolysereaktionen war eine Stabilisierung des vermuteten Vinylkations durch p-substituierte Phenylgruppen möglich. Es ist schon lange bekannt, daß gewöhnliche aliphatische Carboniumionen durch einen benachbarten Cyclopropanring stabilisiert werden[10]. Daß dieser Sachverhalt auch für ein Vinylkation gilt, zeigten unabhängig voneinander HANACK und BÄSSLER[30] sowie BERGMAN und SHERROD[31]

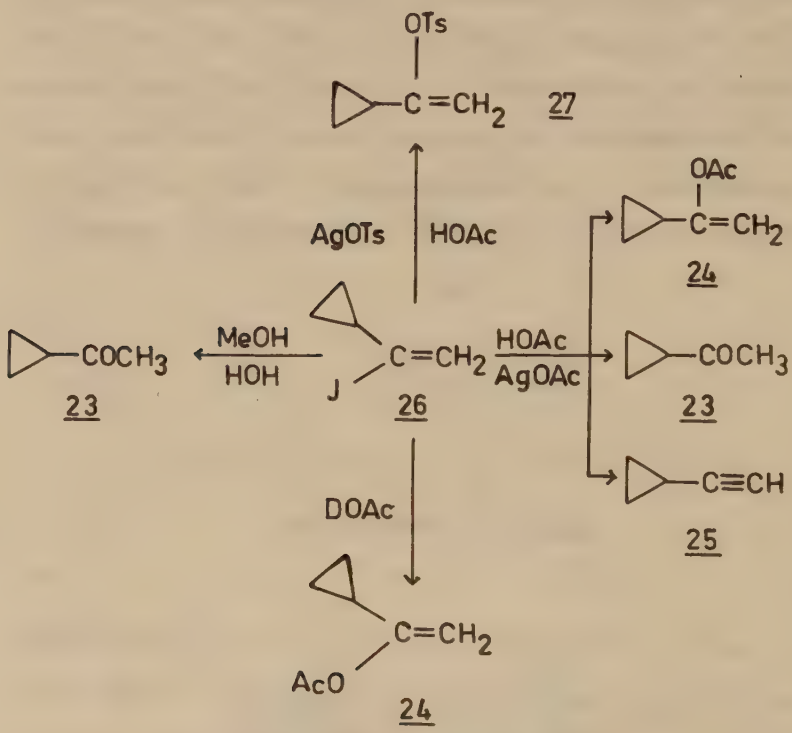


HANACK UND BÄSSLER

30) M. HANACK u. T. BÄSSLER, J. Amer. chem. Soc. 91, 2117 (1969).

31) S. A. SHERROD u. R. G. BERGMAN, J. Amer. chem. Soc. 91, 2115 (1969).

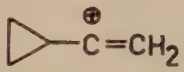
an 1-Cyclopropyl-1-haloäthylenen. So ergab die Solvolyse von 22 und 26 in wässrigem Methanol unter Zusatz von Triäthylamin



SHERROD UND BERGMAN

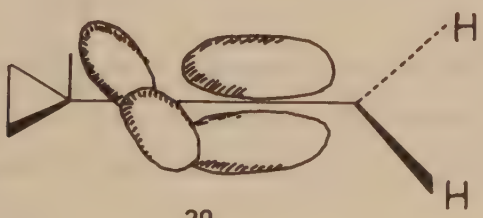
bei einer Kinetik erster Ordnung Acetylcyclopropan (23), wobei Konzentrationsänderungen der Base nahezu keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante ($k = 1{,}93.10^{-4}$ sec^{-1} bei 150° für 26) hatte. Die ungewöhnlich schnell ablaufenden Acetolysen in Gegenwart von Silberperchlorat oder Silberacetat ergaben das Vinylacetat 24 und Acetylcyclopropan (23) als Hauptprodukte neben wenig Cyclopropylacetylen (25). Da außerdem bei der Deuteroace-

tolyse von 26 kein Deuterium im entstandenen Acetat nachgewiesen werden konnte, ferner in Gegenwart von Tosylat- und Acetatanionen das entsprechende Tosylat 27 bzw. Acetat 24 gefunden wurde, kann eine echte S_N1-Ionisierung zum Vinylkation 28 bei diesen Reaktionen als gesichert gelten. Das vakante p-Orbital des positiven C-Atoms in 28 wird sich wahrscheinlich so ein-



28

stellen, daß eine maximale Überlappung mit den Orbitalen des Dreiringes gewährleistet ist[32] ("bisected" Struktur 29).

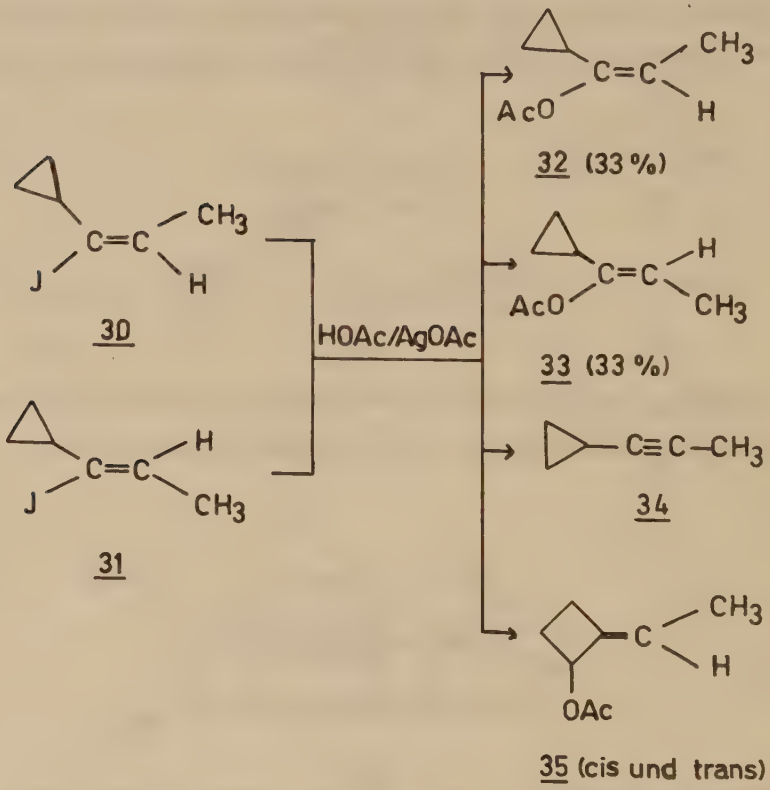


29

Es liegt in der Natur einer S_N1-Ionisierung, daß die Folgepro-

32) J. E. BALDWIN u. W. D. FOGLESONG, J. Amer. chem. Soc. 90, 4311 (1968); vgl. dazu M. HANACK u. H.-J. SCHNEIDER, Fortschr. chem. Forsch. 8, 554 (1967).

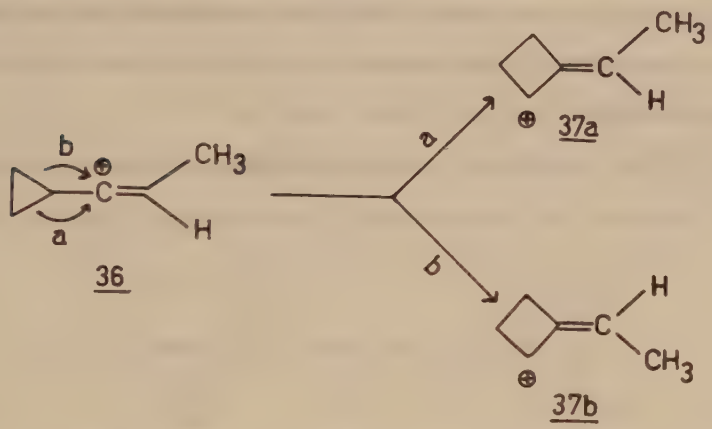
dukte bei solchen Reaktionen keine Stereoselektivität aufweisen können. Diesen Gedanken griffen BERGMAN und KELSEY[33] auf, als sie die beiden stereoisomeren 1-Jod-1-cyclopropylpropene 30 und 31 acetolysierten. Sowohl die reine Verbindung 30 wie auch 31



lieferten bei dieser silbersalzkatalysierten Reaktion die beiden Isomeren 32 und 33 im Verhältnis 1:1 (je 33 %). Sie und die

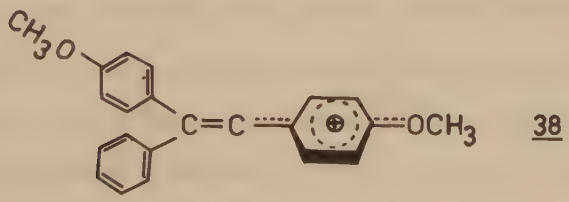
33) R. D. KELSEY u. R. G. BERGMAN, J. Amer. chem. Soc. 92, 228 (1970).

darüber hinaus anfallenden Verbindungen 34 und 35 lassen sich zwanglos als Folgeprodukte eines linearen, sp-hybridisierten Vinylkations 36 erklären, das sich durch Acetationen-Addition,



Protonen-Eliminierung oder Umlagerung stabilisiert. Die relativ geringe Umlagerungstendenz von 36 zu den Allylkationen 37a bzw. 37b ist durch seine Stabilisierung durch den Cyclopropanring leicht zu erklären.

Analoge stereochemische Untersuchungen sind auch von RAPPOPORT und APELOIG[34] durchgeführt worden. Sie erhielten bei der Acetolyse der isomeren 1,2-Dianisyl-1-phenyl-2-bromäthylene 19



38

34) Z. RAPPOPORT u. Y. APELOIG, J. Amer. chem. Soc. 91, 6734 (1969).

($R = R_2 = OCH_3$, $R_1 = H$ bzw. $R_1 = R_2 = OCH_3$, $R = H$; $X = Br$) die beiden isomeren Acetate 19 ($R = R_2 = OCH_3$, $R_1 = H$ bzw. $R_1 = R_2 = OCH_3$, $R = H$; $X = OAc$) jeweils im Verhältnis 1:1. Als kationische Zwischenstufe nehmen RAPPOPORT und APELOIG ein Kation der Allenstruktur 38 an, in dem die positive Ladung maximal delokalisiert ist.

Anstelle der positiven linearen Vinylkationen wären theoretisch auch gebogene, sp^2-hybridisierte Vinylkationen 39a ⇄ 39b denk-

39a 39b

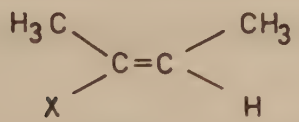
bar. Um aber die Stereochemie der eben beschriebenen Reaktionen mit solchen Kationen als Zwischenstufen erklären zu können, müßte die Isomerisierung 39a ⇄ 39b eine Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^{11} sec^{-1} haben[33]. Außerdem beträgt die Energiedifferenz zwischen einem vakanten sp-Orbital und einem vakanten sp^2-Orbital nach FAHEY[35] 75 kcal/Mol, so daß für diese Reaktionen nichtlineare Vinylkationen abgelehnt werden müssen.

Bis 1969 sind für solvolytische Reaktionen von Vinylverbindungen ausschließlich Vinylhalogenide eingesetzt worden. Zwar sind das p-Toluolsulfonat- und das p-Brombenzolsulfonatanion als gu-

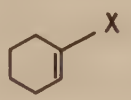
---

35) R. C. FAHEY u. D. J. LEE, J. Amer. chem. Soc. 88, 5555 (1966).

te Abgangsgruppen bei Solvolysen lange bekannt und geschätzt, doch waren Vinylsulfonsäureester bis vor kurzem praktisch nicht zugänglich. PETERSON und INDELICATO gelang die Synthese von cis-But-2-en-2-ylbrosylat (40, X = OBs) und -tosylat (40, X = OTs) sowie von Cyclohex-1-en-1-ylbrosylat (41, X = OBs) und -tosylat (41, X = OTs) durch Abspaltung von 1 Mol Sulfonsäure aus den entsprechenden Dibrosylaten bzw. Ditosylaten[36]. Bei

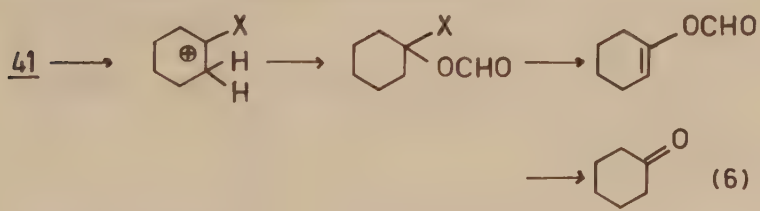


40

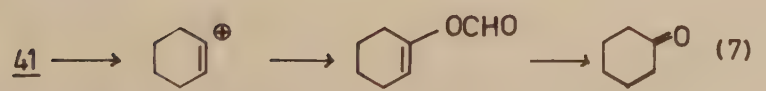


41

der Solvolyse dieser Verbindungen in Ameisensäure/Natriumformiat bei 60° erhielten die Autoren lediglich die entsprechenden Ketone. Zwei Mechanismen kamen für die Bildung der Ketone



(6)

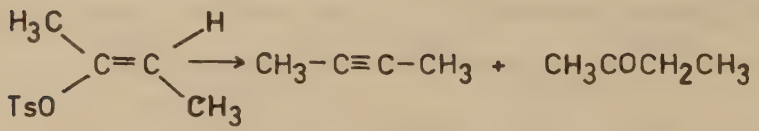


(7)

42

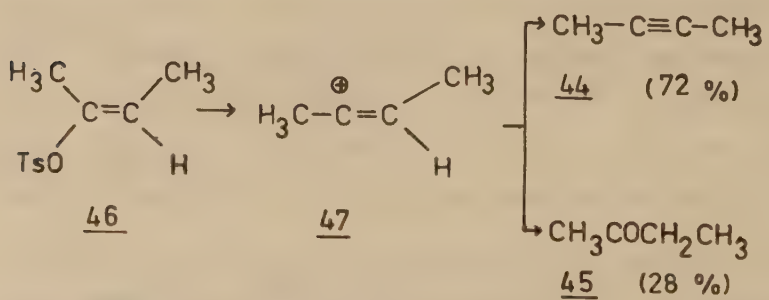
36) P. E. PETERSON u. J. M. INDELICATO, J. Amer. chem. Soc. 90, 6515 (1968).

in Frage: Ein Additions-Eliminierungs-Prozeß (z. B. Gl. (6)) und ein Reaktionsverlauf über ein Vinylkation (z. B. Gl. (7)). Da bei einem S_N1-Prozeß die Brosylate etwa dreimal schneller als die Tosylate solvolysieren sollten[37], gaben kinetische Messungen den Ausschlag zugunsten eines Additions-Eliminierungs-Mechanismus, denn die Brosylate solvolysierten langsamer. Trans-But-2-en-2-yltosylat (43) reagierte bei der Solvolyse in



43 44 (95 %) 45 (5 %)

50%igem wässrigen Methanol etwa zehnmal schneller als das cis-Isomere 46. 43 lieferte dabei 95 % But-2-in (44) und nur 5 % Butanon (45), 46 dagegen 72 % 44 und 28 % 45[38]. Diese Ergeb-



46 47 44 (72 %) 45 (28 %)

37) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK u. V. G. C. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. 78, 328 (1956).

38) P. E. PETERSON u. J. M. INDELICATO, J. Amer. chem. Soc. 91, 6194 (1969).

nisse lassen sich am besten mit einer trans-coplanaren E2-Eliminierung für 43 (mit dem Lösungsmittel als Base) erklären. Eine derartige Eliminierung ist jedoch für das cis-Isomere 46 nicht möglich, die gefundenen Solvolyseprodukte lassen vielmehr einen Reaktionsverlauf über das Vinylkation 47 vermuten. Andererseits wurde von PETERSON und INDELICATO festgestellt, daß das cyclische Brosylat 41 (X = OBs) in 50%igem wässrigen Methanol unter Zusatz von Natriumacetat bei 130° auch nach 425 Stunden nicht merklich solvolysiert war[38]. Auf Grund dieses Ergebnisses schien die Möglichkeit eines Vinylkationenmechanismus (7) in pH-Bereichen 7 bei solvolytischen Reaktionen cyclischer Vinylsulfonsäureester ausgeschlossen zu sein.

Das Kation 42 ist seiner Geometrie nach "gebogen". MO-Berechnungen ergaben jedoch, daß eine sp-Hybridisierung des positiven Kohlenstoffs energetisch am stabilsten ist, Vinylkationen also eine lineare Anordnung bevorzugen[39].

---

39) R. SUSTMANN, J. E. WILLIAMS, M. J. S. DEWAR, L. C. ALLEN u. P. v. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. 91, 5350 (1969).

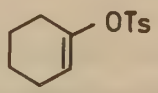
II Aufgabe der vorliegenden Arbeit

Zunächst sollte eine einfache präparative Methode zur Darstellung cyclischer Vinylsulfonsäureester erarbeitet werden, um deren Solvolysereaktionen zu untersuchen. Hauptgewicht war dabei auf die Synthese cyclischer Trifluormethansulfonsäureester zu legen, da von ihnen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwartet wurde. Dazu mußte ein allgemeiner Syntheseweg dieser bisher nicht bekannten Verbindungen gefunden werden. Ihr Solvolyseverhalten sollte Aufschluß über eine mögliche kationische Zwischenstufe bei diesen Reaktionen geben, insbesondere war die Frage zu prüfen, ob nichtlineare vinylische Kationen existieren können. Zur Klärung dieses Problems sollten Umlagerungsreaktionen der vermuteten Kationen einen entscheidenden Beitrag leisten.

III Versuche zur Darstellung von Cyclohex-1-en-1-ylsulfonsäureestern

1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-toluolsulfonat (48)

Cyclohex-1-en-1-yltosylat (48) ist schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden. PETERSON und INDELICATO[36] gingen bei



48

der Synthese von cis-Cyclohexan-1,2-diol aus, das mit p-Toluolsulfochlorid in das Ditosylat übergeführt wurde. Die Abspaltung von 1 Mol p-Toluolsulfonsäure mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol ergab das gewünschte Produkt. Da in der vorliegenden Arbeit ursprünglich vorgesehen war, auch Vinylsulfonate anderer Ringgrößen zu bearbeiten, erschienen die als Ausgangsverbindungen benötigten 1,2-Diole für eine allgemeine Methode nicht geeignet. Die entsprechenden 1,2-Ditosylate würden bei der Abspaltungsreaktion möglicherweise keine günstige Stereochemie aufweisen, wie sie eine trans-Eliminierung erfordert.

Eine andere allgemeinere Methode beschreiben FRYDMAN, MAZUR und Mitarbeiter[40]. Eine 15%ige Lösung eines Ketons oder Aldehys in Dimethylformamid wird mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid eine halbe bis zwei Stunden auf 120 - 140° erhitzt. Cyclohexanon konnte so in 16%iger Ausbeute in Cyclohex-1-en-1-yltosylat (48) übergeführt werden. Diese Methode wird später in abgewandelter Form zur Darstellung cyclischer Trifluormethansulfonate verwendet. In dieser Arbeit wurde die Darstellung von 48 auf andere Weise versucht.

1.1. O-Tosylierung des Lithiumenolats 41 (X = OLi)

Grundlage dieser Reaktion war der Gedanke, daß es möglich sein müßte, das Enolat 41 (X = OLi) direkt mit Tosylchlorid in das

---

40) M. FRYDMAN, R. BIXON, M. SPRECHER u. Y. MAZUR, Chem. Comm. 1969, 1044.

Enolsulfonat 48 zu überführen. Deshalb wurde nach dem von STORK angegebenen Verfahren der Trimethylsilyläther 41 (X = $OSi(CH_3)_3$) hergestellt[41] und dieser mit Methyllithium unter Stickstoffatmosphäre gespalten. Das nunmehr vorliegende Lithiumenolat ergab zwar mit Tosylchlorid wie erwartet Lithiumchlorid, doch konnte nach der Aufarbeitung des Ansatzes nur ein öliger Rückstand erhalten werden, der sich durch Zersetzung schnell dunkel färbte. Im NMR-Spektrum war kein Signal für ein olefinisches Proton vorhanden, das Vinyltosylat war also nicht entstanden. Eine Wiederholung der Tosylierung in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid führte ebenfalls zu keinem Ergebnis, obwohl gerade dieses Lösungsmittel hervorragende Solvatationseigenschaften besitzt[42] und deshalb für solche Reaktionen besonders geeignet sein sollte.

1.2. O-Tosylierung des Natriumenolats 41 (X = ONa)

Bei dieser Reaktion wurde anstelle der Lithiumverbindung 41 (X = OLi) das analoge Natriumenolat 41 (X = ONa) eingesetzt. Dieses wurde durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Natriumhydrid in siedendem absoluten 1,2-Dimethoxyäthan hergestellt.

---

41) G. STORK u. P. F. HUDRLIK, J. Amer. chem. Soc. 90, 4462 (1968).

42) Übersicht: H. NORMANT, Bull. Soc. chim. France 1968, 791.

Die anschließende Tosylierung erfolgte bei -10° mit in Äther gelöstem p-Toluolsulfochlorid. Nach der Aufarbeitung verblieb ein dunkles Öl, das NMR- und IR-spektroskopisch untersucht wurde. Das NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei τ = 4,70 für ein olefinisches Proton, im IR-Spektrum fanden sich Banden bei 1678 cm^{-1} für eine Doppelbindung und bei 1600 cm^{-1} für einen aromatischen Ring. Diese Werte stimmen mit den von PETERSON und INDELICATO[36] angegebenen überein. Allerdings konnte aus dem NMR-Spektrum entnommen werden, daß das Cyclohex-1-en-1-yltosylat (48) zu höchstens 15 % entstanden war. Die Isolierung des Produktes gelang indessen nicht, da eine Säulenchromatographie (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe III) nach HAFNER[43] keinen Erfolg brachte, obwohl verschiedene Eluiermittel (Petroläther, Äther und Gemische aus beiden) verwendet wurden. In keiner Fraktion konnte das Tosylat nachgewiesen werden. Es verblieb offenbar auf der Säule. Die Wiederholung des Versuches in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid[42] ergab kein anderes Ergebnis. Die Bildung des Tosylats wurde auch hier nachgewiesen, alle Versuche zu seiner Isolierung scheiterten jedoch.

---

43) K. HAFNER, W. BAUER u. G. SCHULZ, Angew. Chem. 80, 800 (1968).

1.3. Andere Sulfonsäureester

1.3.1. Cyclohex-1-en-1-yl-m-nitrobenzolsulfonsäureester (41, X = OSO_2-C_6H_4-m-NO_2)

Bei dieser Reaktion wurde wie bei 1.1. das Lithiumenolat 41 (X = OLi) hergestellt. Nach Zugabe von festem m-Nitrobenzolsulfochlorid und Aufarbeitung der orangeroten Lösung wurde ein öliger Rückstand erhalten, der aber auf Grund der spektroskopischen Untersuchung kein m-Nitrobenzolsulfonat 41 (X = OSO_2-C_6H_4-m-NO_2) enthielt.

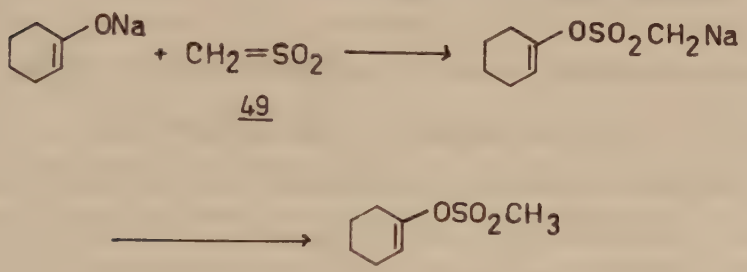
1.3.2. Cyclohex-1-en-1-yl-β-naphthylsulfonat (41, X = OSO_2-$C_{10}H_7$)

Diese Reaktion wurde analog zu 1.2. durchgeführt, lediglich an Stelle von 1,2-Dimethoxyäthan wurde Hexamethylphosphorsäuretriamid als Lösungsmittel verwendet. Die wässrige Aufarbeitung des Ansatzes ergab wie bei allen anderen Experimenten ein Öl. Das NMR-Spektrum zeigte bei τ = 4,78 ein Signal für ein vinylisches Proton, so daß die Bildung des gewünschten β-Naphthylsulfonats angenommen werden konnte. Seine Isolierung bereitete jedoch auch hier unüberwindliche Schwierigkeiten. Versuche zur Abtrennung durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe I[43]) waren wie bei allen vorhergehenden Experimenten erfolglos.

1.3.3. 1-Mesyloxycyclohex-1-en (50)

Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Methansulfonsäurechlo-

rid entsteht Sulfen[44], $CH_2=SO_2$ (49). Durch Addition von 41 (X = ONa) und anschließender Hydrolyse sollte das 1-Mesyloxy-cyclohex-1-en (50) erhalten werden können. Diese Reaktion wur-



49

50

de in wasserfreiem 1,2-Dimethoxyäthan und unter einem sauerstofffreien, trockenen Stickstoffstrom durchgeführt. Das Triäthylamin wurde vor der Verwendung über Natrium destilliert. In der üblichen Weise wurde das Natriumenolat aus Cyclohexanon und Natriumhydrid hergestellt und die erforderliche Menge Triäthylamin zugesetzt. Anschließend wurde das Methansulfonsäurechlorid langsam zugetropft, wobei eine Temperaturerhöhung zu beobachten war. Die wässrige Aufarbeitung erfolgte nach längerem Stehen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand enthielt nach Aussage des NMR-Spektrums in geringer Ausbeute das gewünschte Methansulfonat 50 (Multiplett bei τ = 4,52 für ein vinylisches Proton). Zu isolieren war es jedoch nicht,

---

44) Übersicht: G. OPITZ, Angew. Chem. 79, 161 (1967).

wie die anderen Ester wurde auch dieser auf der Chromatographiesäule festgehalten.

2. Darstellung und Solvolyse von Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat (41, X = OBs)

2.1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat (41, X = OBs)

Nach der Methode von PETERSON und INDELICATO[36] wurde aus cis-1,2-Dihydroxycyclohexan der Disulfonsäureester hergestellt und 1 Mol p-Brombenzolsulfonsäure in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat und tert.-Butanol abgespalten. Die Reaktionsdauer wurde von 15 Minuten[36] auf 1,5 Stunden erhöht. Dennoch konnte dadurch die Ausbeute[36] nicht erhöht werden. Außerdem wurde die Erfahrung gemacht, daß kurze Reaktionszeiten ähnlich der von PETERSON und INDELICATO nur zu einer unvollständigen Abspaltung führten. Die spektroskopischen Daten des erhaltenen Produktes stimmen mit denen der genannten Autoren überein.

2.2. Solvolyse in einem Methanol/Wasser-Gemisch 1:1

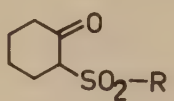
In der Einleitung wurde bereits auf kinetische Untersuchungen von Vinylsulfonsäureestern hingewiesen. Diese Experimente von PETERSON und INDELICATO[38] ergaben erwartungsgemäß geringe Geschwindigkeitskonstanten bei Solvolysen in 50%igem wässrigen Methanol in Gegenwart von Triäthylamin. Für das Cyclohexenylvinylbrosylat 41 (X = OBs) geben die Autoren eine Konstante von 10^{-8} sec^{-1} bei 130° an. Der Ester war nach 425 Stunden noch nicht merklich solvolysiert. Dieses Ergebnis schien die große

Instabilität und damit die geringe Bildungstendenz eines nichtlinearen Vinylkations 42 zu bestätigen. Da aber durch andere Solvolyseexperimente mit cyclischen Vinyltrifluormethansulfonaten die Existenz cyclischer Vinylkationen bewiesen werden konnte (s. Abschnitt IV), erschien es interessant zu prüfen, ob das Cyclohex-1-en-1-yl-brosylat unter geeigneten Bedingungen nicht ebenfalls solvolytisch zu reagieren vermochte. Daher wurde diese Verbindung unter Zusatz von Pyridin - um eine Protonenaddition im ersten Reaktionsschritt auszuschließen - in 50-%igem wässrigen Methanol 2 Monate bei 150° in einer Ampulle solvolysiert. Nach Aufarbeitung des Solvolysegemisches ergab die gaschromatographische Analyse (2,5 m K-Säule, 140°), daß Cyclohexanon entstanden war. Die lange Solvolysedauer muß als Hinweis gedeutet werden, daß zur solvolytischen Erzeugung vornehmlich cyclischer Vinylkationen zweckmäßig eine bessere Abgangsgruppe verwendet werden muß, als es aromatische Sulfonsäurereste sind.

3. Diskussion

Alle Versuche zur Darstellung von Sechsringvinylsulfonaten aus Cyclohexanon führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Während die Umsetzungen des Lithiumenolats 41 (X = OLi) mit den Säurechloriden keinen Hinweis auf die Bildung der gewünschten Ester ergaben, konnte bei Verwendung des Natriumenolates 41 (X = ONa) in allen Fällen die Bildung der Vinylsulfonate in geringer Menge nachgewiesen werden. Da bei allen Reaktionen Metallchloride vorgefunden wurden, muß eine andere, gegenüber der Esterbildung

bevorzugte Reaktion stattgefunden haben. Es kann angenommen werden, daß an Stelle einer Sauerstoff-Schwefel-Bindung eine Kohlenstoff-Schwefel-Verknüpfung eingetreten war, und zwar in 2-Stellung zur Enolatgruppierung. Die daraus resultierenden 2-Ketosulfone 51 scheinen aber recht instabil zu sein, da auch sie nicht isoliert werden konnten.



51

Die geringen Mengen an Vinylsulfonaten, die bei der Verwendung des Natriumenolates stets gefunden wurden, konnten aus dem Reaktionsgemisch nicht abgetrennt werden. Die zur Separation herangezogene Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid blieb ohne Erfolg, da die Ester auf der Säule verblieben oder sich dort zersetzten. Aus diesem Grunde muß die schon mehrfach erwähnte Methode von PETERSON und INDELICATO zur Darstellung der Sechsringvinylsulfonate als die beste gelten. Für andere cyclische Vinylsulfonsäureester mag die ebenfalls schon angeführte Darstellungsmethode von FRYDMAN und MAZUR[40] aus Sulfonsäureanhydrid und Ketoverbindungen vorzuziehen sein.

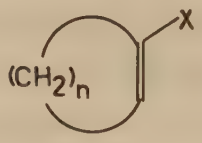
IV Synthesen unsubstituierter, cyclischer Vinyltrifluormethansulfonsäureester und Mechanismus ihrer Solvolysen

Mechanismen über lineare Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen bei kinetischen Untersuchungen verschiedener Vinylderivate werden heute allgemein anerkannt. Indessen ließen alle diese Experimente die Frage offen, ob als "Vinylkation" ausschließlich Gebilde linearer Geometrie mit einer sp-Hybridisierung am positiven Kohlenstoff möglich wären. Diese Linearität kann aber bei kationischen Zwischenstufen, wie sie bei Solvolysen cyclischer Vinylderivate mit einer S_N1-Ionisierung durchlaufen werden könnten, auf Grund der geometrischen Verhältnisse nicht aufrecht erhalten werden. MO-Berechnungen[39] zufolge sind nichtlineare Vinylkationen wesentlich instabiler als lineare. Solvolysereaktionen cyclischer Vinylverbindungen würden nur dann etwas über die Existenz nichtlinearer Vinylkationen aussagen können, wenn sie hinreichend schnell ablaufen und auf Grund kinetischer Daten eine S_N1-Ionisierung gesichert ist. Allererste Voraussetzung dafür ist eine gute Abgangsgruppe. Die sonst zur Erzeugung trisubstituierter Carboniumionen völlig ausreichenden Tosylate oder p-Brombenzolsulfonate können wegen ihrer auffallenden Reaktionsträgheit in nicht-aciden Solventien[38] zur Erzeugung disubstituierter Carboniumionen nur bedingt Verwendung finden. HANSEN[45] und

---

45) R. L. HANSEN, J. org. Chemistry 30, 4322 (1965).

STREITWIESER[46] fanden, daß Methyltrifluormethansulfonat und Äthyltrifluormethansulfonat in Essigsäure mehr als 10^4 mal schneller solvolysieren als die entsprechenden Tosylate. Diese Tendenz wurde auch an anderen gesättigten Systemen beobachtet, wie die Arbeiten von SCHLEYER[47] zeigen. Die Erfahrungen dieser Autoren empfahlen daher die Trifluormethansulfonat- (Triflat-) Gruppierung als Abgangsgruppe bei Solvolysen von cyclischen



52

Verbindungen der Struktur 52. Ihre hohe Reaktivität könnte von entscheidender Bedeutung für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes werden. Um das Solvolyseverhalten von Verbindungen der Struktur 52 (X = OSO_2CF_3 +) zu untersuchen, mußte eine geeignete allgemeine Methode zu ihrer Darstellung gefunden werden. Da das Trifluormethansulfonsäureanhydrid aus der Säure ++)

---

46) A. STREITWIESER, C. R. WILKINS u. E. KIELMANN, J. Amer. chem. Soc. 90, 1598 (1968); diese Autoren schlugen den Trivialnamen "Triflate" für diese Verbindungsklasse vor.

47) T. M. SU, W. F. SLIWINSKI u. P. v. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. 91, 5386 (1969).

+) OSO_2CF_3 = OTf

++) Trifluormethansulfonsäure kann bei der MINNESOTA MINING & MANUFACTURING COMPANY erworben werden.

leicht zugänglich ist[48], bot sich ein analoges Verfahren nach FRYDMAN und MAZUR[40] an. Wegen der hohen Reaktivität des Anhydrids (es wurde u.a. Spaltung von Diäthyläther unter Bildung von Äthyltrifluormethansulfonat beobachtet) wurde für die Reaktion zunächst kein Lösungsmittel verwendet. Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Pyridin, Acetonitril u. a. förderten die Reaktion nicht[49].

1. Cyclopent-1-en-1-yl-trifluormethansulfonat (53)

1.1. Darstellung

Da festgestellt wurde, daß Trifluormethansulfonsäureanhydrid in der Lage ist, Äther unter Bildung von Äthyltrifluormethansulfonat zu spalten, darüber hinaus mit Pyridin unter erheblicher Wärmeentwicklung ein nicht näher definiertes Addukt bildet[50], wurde zunächst auf ein Lösungsmittel und eine Base verzichtet und in einem Vorversuch bei Zimmertemperatur Cyclopentanon mit einigen Tropfen Anhydrid versetzt. Eine Rotfärbung, die sich schnell vertiefte, zeigt eine Reaktion an. In einem größeren Ansatz wurde nun das Anhydrid bei -20° vorgelegt und unter ständiger Kontrolle der Temperatur das Cyclopentanon so langsam zugetropft, daß sich die Mischung nicht über -15° er-

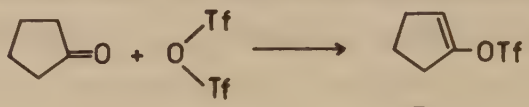
---

48) T. GRAMSTAD u. R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. (London) 1957, 4069.

49) K. HUMMEL, Dissertation Tübingen, 1971.

50) unveröffentlichte Versuche.

wärmte. Nach zwei Tagen Stehen im Kühlschrank wurde aufgearbeitet, wobei man ein Gemisch aus Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (53)(75 %) und nicht umgesetztem Cyclopentanon (25 %) erhielt. Die Separierung gelang durch präparative Gas-



53

chromatographie. Die Struktur ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert.

Unabhängig und fast gleichzeitig wurde von STANG und SCHLEYER diese Verbindung und eine Reihe anderer cyclischer Vinyltrifluormethansulfonate nach dieser Methode hergestellt. Diese Autoren verwendeten jedoch Methylenchlorid als Lösungsmittel und Natriumcarbonat als Base[51]. Die Reaktionstemperatur betrug -70°, nach allmählichem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde aufgearbeitet. Die Trennung der Trifluormethansulfonat/Keton-Gemische erfolgte durch Säulenchromatographie an Silicagel.

1.2. Solvolyse in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1

Da von vornherein mit einer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit

---

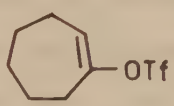
51) T. E. DUEBER, P. J. STANG, W. D. PFEIFFER, R. H. SUMMERVILLE, P. v. R. SCHLEYER, K. HUMMEL, S. BOCHER, C. E. HARDING u. M. HANACK, Angew. Chem. 82, 517 (1970).

gerechnet werden mußte, wurde mit 150° eine relativ hohe Solvolysetemperatur gewählt. Als Base fand Triäthylamin Verwendung, dadurch konnte mit Sicherheit eine säurekatalysierte Addition unterdrückt werden. Es war lediglich fraglich, ob das Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (53) in 50%igem wässrigen Äthanol überhaupt reagierte. Die in einer Ampulle unter ständigem Schütteln durchgeführte Solvolyse wurde nach zwei Tagen abgebrochen und aufgearbeitet. Gaschromatographisch konnte als einziges Solvolyseprodukt Cyclopentanon nachgewiesen werden. Damit konnte zunächst der Nachweis erbracht werden, daß cyclische Vinyltrifluormethansulfonate selbst kleinerer Ringgrößen mit endlicher Geschwindigkeit auch in nicht-aciden Lösungsmitteln solvolysieren können. Über den Mechanismus der Solvolysereaktion war damit aber noch nichts ausgesagt.

2. Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (54)

2.1. Darstellung

Die Methode ist im wesentlichen dieselbe wie bei 1.1., lediglich die Reaktionstemperatur lag mit 0° etwas höher. Nach der



54

Aufarbeitung und Destillation wurde gaschromatographisch ein Gemisch aus Ausgangsketon und Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (54) festgestellt. Die Komponenten konnten durch präparative Gaschromatographie isoliert werden. Die Struktur von

54 ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert.

2.2. Solvolyse in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1

Das Trifluormethansulfonat 54 wurde 5 Tage bei 100° in Gegenwart von Triäthylamin (2,6 Moläquivalente) in einer Ampulle solvolysiert. Danach wurde gaschromatographisch Cycloheptanon als einziges Produkt festgestellt, das Ausgangstrifluormethansulfonat war nicht mehr vorhanden. Somit war auch dieser Sulfonester ohne Schwierigkeit solvolysiert worden.

3. Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (55)

3.1. Darstellung

Da sich bei einer Reihe von Vorversuchen herausstellte, daß das Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (55) im Vergleich zu der Fünf- bzw. Siebenringverbindung wesentlich empfindlicher ist und zur Zersetzung bzw. Polymerisation neigt, insbesondere bei höheren Temperaturen, wurde es in Methylenchlorid als Lösungsmittel und in Gegenwart von Natriumcarbonat als Base[51] hergestellt, die Reaktionstemperatur betrug 5°. Nach der Aufarbeitung wurde wiederum ein Gemisch aus Keton (40 %) und Ester (60 %) erhalten, das gaschromatographisch getrennt werden konnte. Die etwas mühsame Separierung muß mit einer 4 m Äthylenglykolsuccinat-Säule bei nicht mehr als 130° durchgeführt werden. Eine höhere Temperatur führt zur Zersetzung des Trifluormethansulfonats auf der Säule, diese selbst wird sehr schnell unbrauchbar und muß zur Gewinnung größerer Mengen Trifluormethansulfonat mehrfach ausgetauscht werden. Die Struktur des Sulfonats 55 ist

durch NMR- und IR-Spektren gesichert.

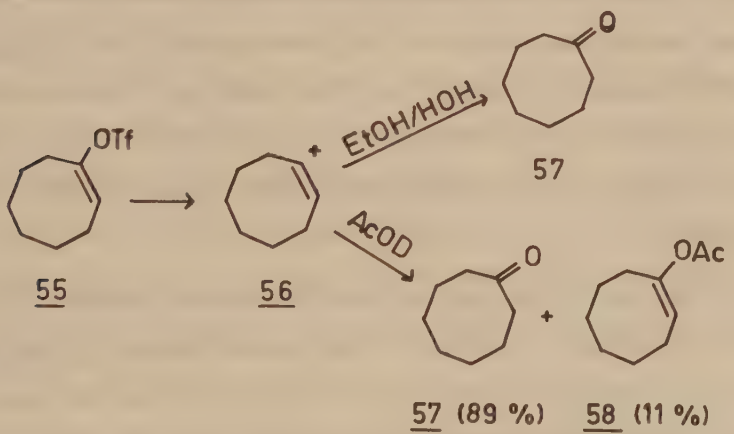
3.2. Solvolysen

3.2.1. in einem Äthanol/Wasser-Gemisch 1:1

Wie bei den beiden bereits behandelten Trifluormethansulfonaten 53 und 54 gelang es auch beim Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (55), in Gegenwart von Triäthylamin (2,6 Moläquivalente) eine solvolytische Reaktion hervorzurufen (Solvolysebedingungen: 2 Tage, 100°). Nach der Aufarbeitung wurde neben Cyclooctanon noch 25 % Ausgangssulfonat festgestellt.

3.2.2. Deuteroacetolyse

Die Deuteroacetolyse von 55 in O-Deuteroessigsäure, gepuffert mit wasserfreiem Natriumacetat (21 Tage, 130°), lieferte 89 %



Cyclooctanon (57) und 11 % Cyclooct-1-en-1-ylacetat (58). Prinzipiell kann diese Reaktion nach drei verschiedenen Mechanismen verlaufen, die aber alle die gefundenen Solvolyseprodukte befriedigend erklären würden:

a) Deuterierung der Doppelbindung mit anschließender Acetat-Addition und Sulfonat-Eliminierung

Dieser Reaktionsverlauf konnte durch die Deuteroacetolyse mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die massenspektroskopische Untersuchung der Solvolyseprodukte keinen Hinweis auf eine $D^{\oplus}$-Anlagerung an die Doppelbindung von 55 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ergab. Es wurde nämlich gefunden, daß von dem bei der Solvolyse entstandenen Keton 57 34 % nicht deuteriert, 45 % monodeuteriert, 17 % dideuteriert und 4 % trideuteriert waren. Nun wurde aber für reines Cyclooctanon bei einem Blindversuch unter gleichen Bedingungen ein ähnliches Verhältnis gefunden: 31 % nicht deuteriert, 41 % monodeuteriert, 22 % dideuteriert und 6 % trideuteriert. Da bei beiden Versuchen fast derselbe Anteil an nicht deuteriertem Keton gefunden wurde, kann eine Deuteriumincorporation erst stattgefunden haben, nachdem das Cyclooctanon gebildet war. Eine vorherige $D^{\oplus}$-Addition hätte den Anteil des nicht deuterierten Ketons beträchtlich verringern und den Anteil an monodeuteriertem Keton entsprechend erhöhen müssen.

Gestützt wird diese Annahme durch das Massenspektrum des bei der Deuteroacetolyse ebenfalls gebildeten Acetats 58. Der höchste m/e-Peak entsprach der Masse 108, dieser entsteht aber durch Verlust der Masse 60 aus dem Molekülion 168 des Acetats 58, was gerade einer Eliminierung von Essigsäure entspricht. Bei einer $D^{\bullet}$-Addition hätte m/e 109 als höchster Peak auftreten müssen. Ein Fragment mit der Masse 109 tritt aber im Massenspektrum des Acetats ebenfalls auf (18 %, bezogen auf m/e

108 = 100 %), doch erscheint dieser Anteil zu gering, um für einen nennenswerten Einbau von Deuterium zu sprechen, zumal eine Acetat-Eliminierung aus 58 auch zu einem Bruchstück der Masse 109 führen würde. Ein Additionsmechanismus findet deshalb nicht oder höchstens in sehr untergeordnetem Maße statt, außerdem ist der H/D-Austausch des Acetats selbst nicht bekannt.

Eine analoge mechanistische Untersuchung kann für die im vorigen Abschnitt aufgeführte Solvolyse in Äthanol/Wasser in Gegenwart von Triäthylamin nicht erfolgen, da bereits das reine Cyclooctanon nahezu quantitativ tetradeuteriert wird, wenn es in O-Deuteroäthanol/Deuteriumoxid (1:1) unter den in 3.2.1. genannten Bedingungen solvolysiert wird[52].

b) Nukleophiler Angriff auf den Schwefel der Trifluormethansulfonatgruppe

Gegen diesen Mechanismus sprechen mehrere Befunde. So können Phenyl- und Methoxyphenyltrifluormethansulfonat in Essigsäure (eine Woche bei 200°) nicht zur Reaktion gebracht werden[47], ferner ergibt die Acetolyse von Triphenylvinyltrifluormethansulfonat in Gegenwart von α,α'-Ditolylacetophenon nur Triphenylvinylacetat, wodurch eine Acylierungsreaktion ausgeschlossen wird[53].

---

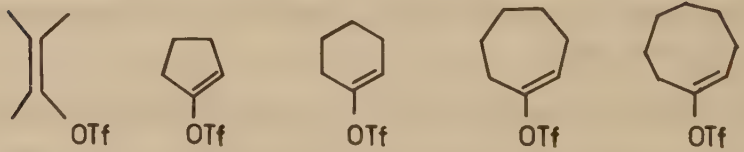
52) unveröffentlichte Versuche

53) W. M. JONES u. D. D. MANESS, J. Amer. chem. Soc. 92, 5457 (1970).

c) Heterolytische Abspaltung des Sulfonatrestes unter Bildung des nichtlinearen Vinylkations 56 (S_N1-Ionisierung)

Ein Mechanismus dieser Art, der bei allen Solvolysereaktionen, insbesondere auch in nicht-aciden Lösungsmitteln wie z. B. Äthanol/Wasser gelten soll, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Grund folgender experimenteller Ergebnisse angenommen werden:

1. Ein Vergleich der relativen Solvolysegeschwindigkeiten der cyclischen Vinyltrifluormethansulfonate 53, 53b, 54 und 55 bei der Solvolyse in Äthanol/Wasser (1:1) bei 100° zeigt, daß mit steigender Ringgröße eine erhebliche Geschwindigkeitssteigerung verbunden ist, Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (55) reagiert sogar schneller als die Bezugssubstanz 53a[54]. Dieses



53a	53	53b	54	55
k_{rel}: 1	$1,1.10^{-5}$	3.10^{-4}	$3,2.10^{-1}$	3,4

Ergebnis bedeutet, daß die bei der Solvolyse entstehenden Vi-

54) W. D. PFEIFFER, C. A. BAHN, P. v. R. SCHLEYER, S. BOCHER, C. E. HARDING, K. HUMMEL, M. HANACK u. P. J. STANG, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

nylkationen mit steigender Ringgröße an Stabilität gewinnen, was wiederum im Einklang mit den Berechnungen steht, wonach Vinylkationen umso stabiler sind, je leichter sie eine lineare Struktur annehmen können[39]. Dies ist aber bei den genannten cyclischen Verbindungen am ehesten beim Achtring der Fall.

2. Für einen S_N1-Prozeß sprechen auch die für 55 und 54 ermittelten m-Werte der WINSTEIN-GRUNWALD-Beziehung[54] (0,65 bzw. 0,68).

3. Einen eindeutigen Beweis für das Auftreten von Vinylkationen, die bis jetzt spektroskopisch noch nicht nachgewiesen werden konnten, sind Umlagerungsreaktionen, deren Endprodukte ausschließlich durch einen Reaktionsverlauf über ein Vinylkation erklärt werden können. Solche Reaktionen sind tatsächlich gefunden worden. Sie werden im nächsten Abschnitt behandelt.

V Umlagerungen von Vinylkationen

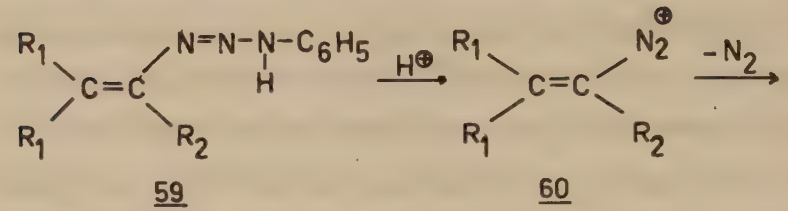
1. Umlagerungen acyclischer (linearer) Vinylkationen

Schon im Jahre 1967 berichteten JONES und MILLER[55] von einer Umlagerungsreaktion, die über ein Vinylkation als Zwischenstufe gut zu erklären war. Vinyltriazene der Struktur 59 ergaben unter Einwirkung von Essigsäure oder p-Toluolsulfonsäure z. T. Produk-

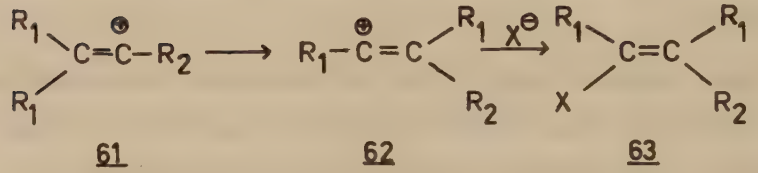
---

55) W. M. JONES u. F. W. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 89, 1960 (1967).

te der Struktur 63 (X = OAc, OSO_2-C_6H_4-p-CH_3). Wenn R_1 = C_6H_5

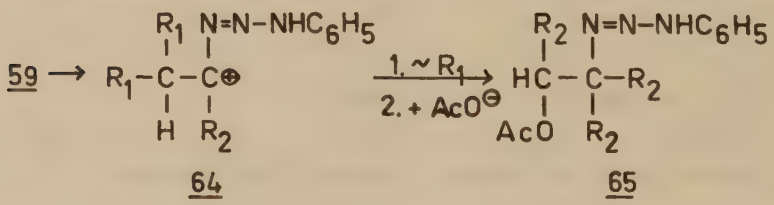


59 60

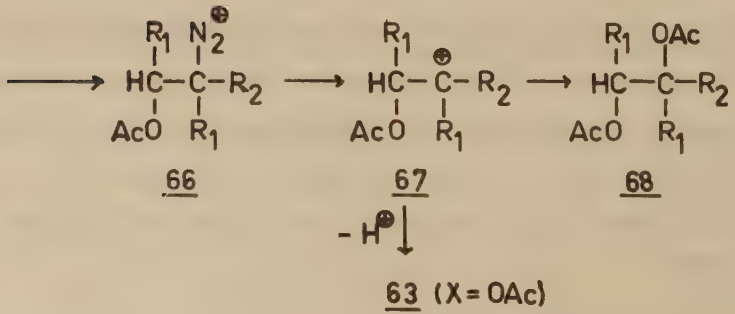


61 62 63

und R_2 = CH_3 ist, reagiert 59 mit Essigsäure in fast 90%iger Ausbeute zum umgelagerten Produkt 63 (X = OAc). Es muß angenom-



64 65



66 67 68

63 (X = OAc)

men werden, daß die Produkte 63 Folgeprodukte eines Vinylkations 62 sind, das sich durch Umlagerung aus 61 bildet. Ein ebenfalls denkbarer Additions-Eliminierungs-Mechanismus hätte auch zum 1,2-Diacetat 68 führen müssen. Dies wurde aber in keinem Fall beobachtet.

Ein zu 61 analoges Vinylkation als Zwischenstufe muß für die Acetolyse von 19 (R = R_1 = OCH_3, R_2 = H; X = Br) (vgl. S. 7) in Gegenwart von Silberacetat angenommen werden. Neben dem strukturgleichen Acetat 19 (R = R_1 = OCH_3, R_2 = H; X = OAc) wurde auch das umgelagerte Acetat 19 (R = R_2 = OCH_3, R_1 = H; X = OAc) gefunden[56].

Umlagerungen des Typs 69 ⟶ 70 sind bei offenkettigen Systemen ebenfalls aufgefunden worden, z. B. bei der Protonierung von

69 70

substituierten Acetylenen[57)58)59)]. Ein sehr schönes Beispiel

---

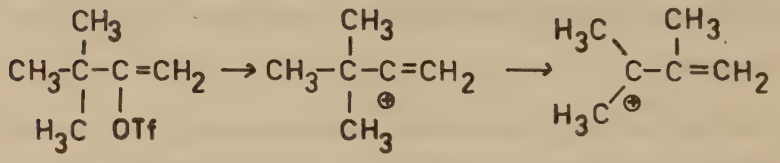
56) Z. RAPPOPORT, unveröffentlicht.

57) K. GRIESBAUM u. Z. REHMAN, J. Amer. chem. Soc. 92, 1416 (1970).

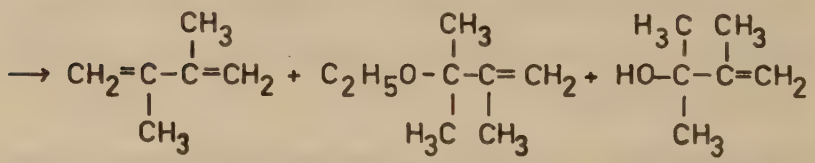
58) K. BOTT, Tetrahedron Letters (London) 1969, 1747; Chem. Comm. 1969, 1349.

59) T. SASAKI, S. EGUCHI u. T. TORU, Chem. Comm. 1968, 780.

dieser Art ist die von HANACK, STANG und SCHLEYER untersuchte Solvolyse von tert.-Butyltrifluormethansulfonat (71) in wäss-



71 72 73



74 75 76

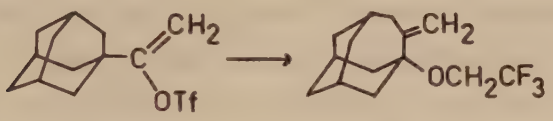
rigem Äthanol in Gegenwart von Pyridin[60]. Die Reaktionsprodukte 74, 75 und 76 leiten sich alle von dem tertiären Kation 73 ab, das sich aber nur durch eine 1,2-Methylwanderung im Vinylkation 72 bilden kann. Führt man diese Reaktion in Deuteroessigsäure durch, erhält man ebenfalls das Dimethylbutadien (74), ohne daß jedoch eine Deuteriumincorporation stattgefunden hat[61].

---

60) A. G. MARTINEZ, M. HANACK, R. H. SUMMERVILLE, P. v. R. SCHLEYER u. P. J. STANG, Angew. Chem. 82, 323 (1970).

61) M. A. IMHOFF, R. H. SUMMERVILLE, P. v. R. SCHLEYER, A. G. MARTINEZ, M. HANACK, T. E. DUEBER u. P. J. STANG, J. Amer. chem. Soc. 92, 3802 (1970).

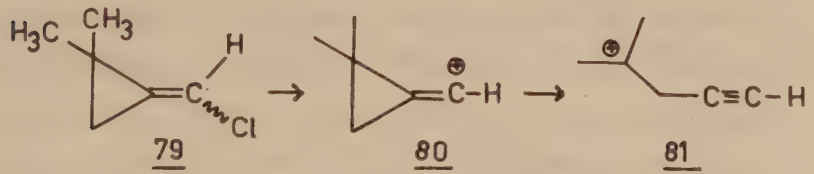
Eine ähnliche Umlagerung liefert auch das Trifluormethansulfonat 77 bei der Solvolyse in Trifluoräthanol, gepuffert mit 2,6-Lutidin. Neben 25 % Adamantylacetylen und 7 % Adamantylmethyl-



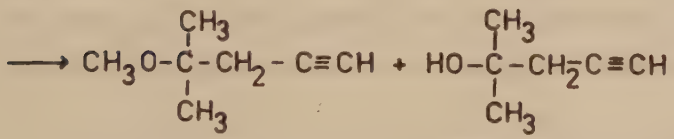
77 78

keton erhält man 68 % des umgelagerten Produktes 78[61]. Dieses läßt sich wiederum nur durch eine Umlagerung des durch eine S_N1-Ionisierung aus 77 entstehenden Vinylkations erklären.

Drei interessante Umlagerungsbeispiele sollen abschließend noch erwähnt werden. GHENCIULESCU und HANACK[62] solvolysierten Dimethylcyclopropylidenchlorid (79) in wässrigem Methanol unter



79 80 81

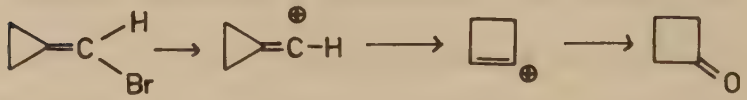


82 83

62) A. GHENCIULESCU u. M. HANACK, Tetrahedron Letters (London) 1970, 2827.

Zusatz von Triäthylamin und erhielten u. a. die offenkettigen Verbindungen 82 und 83. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante war erster Ordnung und betrug bei 140° $k = 2.10^{-4}$ sec^{-1}. Sie war unabhängig von der verwendeten Basenkonzentration. Man muß daher einen Reaktionsverlauf über das Vinylkation 80 annehmen, das zwar durch den Cyclopropanring stabilisiert ist (darauf deutet die für ein Vinylhalogenid vergleichsweise hohe Reaktionsgeschwindigkeit), als "primäres" Vinylkation aber doch in das wesentlich stabilere tertiäre Kation 81 umlagert, aus dem sich die Produkte 82 und 83 ableiten.

Fehlen in 79 jedoch die beiden geminalen Methylgruppen, erhält



84 85 86 87

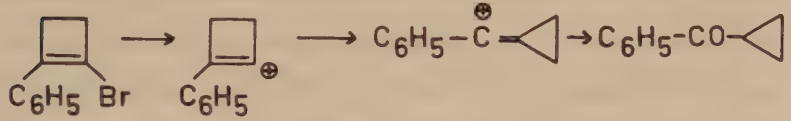
man keine zu 82 und 83 analogen Produkte, es entsteht vielmehr quantitativ Cyclobutanon (87)[63]. Auf Grund von MO-Berechnungen ist das Cyclobutenylkation (86) um 6,4 kcal/Mol stabiler als das Cyclopropylidenylkation (85)[64]. Dieses lagert sich daher in 86 um und reagiert mit dem Lösungsmittel zu 87. Denkt man sich jetzt das Wasserstoffatom am positiven Kohlenstoff in 85

---

63) T. BÄSSLER u. M. HANACK, Tetrahedron Letters (London), im Druck.

64) H. FISCHER, K. HUMMEL u. M. HANACK, Tetrahedron Letters (London) 1969, 2169.

durch eine Phenylgruppe ersetzt, ist zu vermuten, daß sich die Stabilitätsverhältnisse von 89 und 90 gegenüber den nichtsubsti-

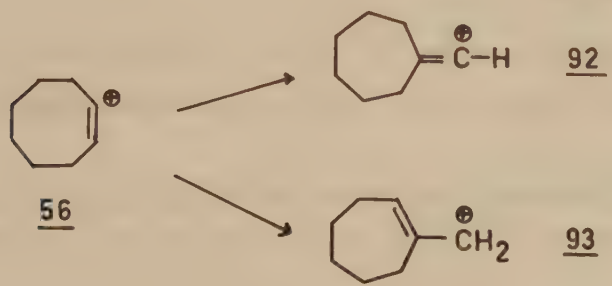


88 89 90 91

tuierten analogen Kationen 86 und 85 umkehren, da die Phenylgruppe das Vinylkation 90 zusätzlich stabilisiert. Tatsächlich entsteht bei der Hydrolyse von 2-Phenylcyclobut-1-en-1-ylbromid (88) in Acetonitril/Wasser kein 2-Phenylcyclobutanon, sondern Benzoylcyclopropan (91)[65] in völliger Übereinstimmung mit den Erwartungen.

2. Umlagerungen nichtlinearer Vinylkationen

In Abschnitt IV war ausgeführt worden, daß nichtsubstituierte Cycloalk-1-en-1-yltrifluormethansulfonate 52 (X = OSO_2CF_3) bei



56 92 93

65) M. HANACK u. N. YOUSSIF, unveröffentlichte Versuche.

solvolytischen Reaktionen in nicht-aciden Lösungsmitteln wie Äthanol/Wasser ausschließlich die entsprechenden Cycloalkanone liefern. Ferner konnte mit hoher Sicherheit ein S_N1-Mechanismus bei der Acetolyse von 55 nachgewiesen werden+). Theoretisch sind zwei Umlagerungsmöglichkeiten z. B. für das Vinylkation 56 denkbar (neben einer 1,2-Hydridwanderung): Erstens die Umlagerung von 56 in das lineare Vinylkation 92 und zweitens Beseitigung der positiven Ladung am doppelt gebundenen Kohlenstoff durch Umlagerung in das gesättigte primäre Kation 93. Der Vorgang 56 ⟶ 92 liefert aber wegen des " primären" Charakters von 92 keine zusätzliche Energie[39], er wird deshalb unterbleiben. Dasselbe muß man für die Umlagerung von 56 ⟶ 93 annehmen. Auch hier scheint das primäre gesättigte Kation 93 instabiler als das "sekundäre" Vinylkation 56 zu sein. Substituiert man nun die Ausgangsverbindungen in geeigneter Weise, so müßten Umlagerungen in der beschriebenen Art möglich sein. Über solche Reaktionen soll im folgenden eine Übersicht gegeben werden.

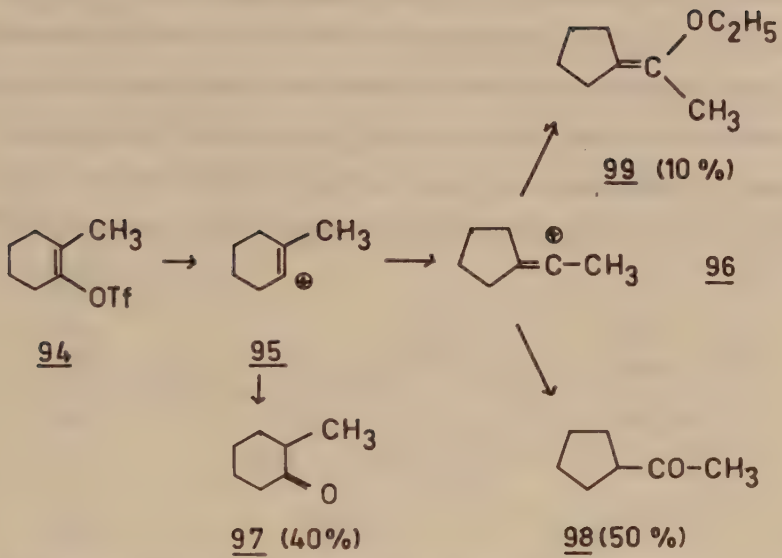
2.1. Ringverengungen

a) Bei der Solvolyse von 2-Methyl-cyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (94) in einem Äthanol/Wasser-Gmisch (6:4) wurden

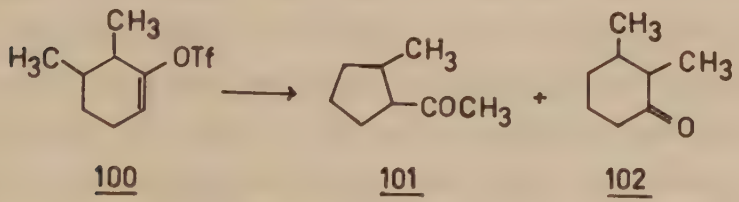
---

+) Die Verhältnisse sind beim Sechsringderivat 53b völlig analog, vgl. 49).

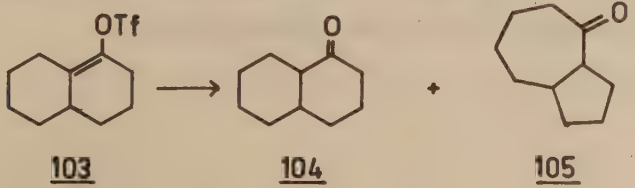
umgelagerte Produkte gefunden[54].



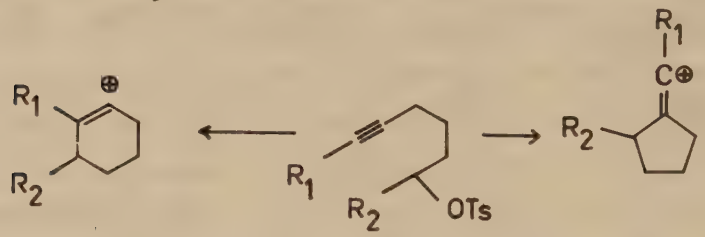
b) Bei der Solvolyse von 2,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (100) in Äthanol/Wasser (1:1) entstehen neben 50 % Sechsringketon 102 auch 35 % 1-Methyl-2-acetylcyclopropan (101)[49)54].



c) Das $\Delta^{1,9}$-Octalyltrifluormethansulfonat (103) lagert teilweise zu einem hydrierten Azulensystem 105 um[54].



Es sind auch Reaktionen bekannt, die von acyclischen Systemen ausgehen, zu cyclischen Produkten führen und über intermediäre Vinylkationen erklärt werden. Dazu zählen neben den in der Einleitung erwähnten Homoallyl- und Homopropargyl-Umlagerungen auch Cyclisierungsreaktionen von Hept-6-en-2-yltosylat (106, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$) bei der Solvolyse in Trifluoressigsäure[66)67)].



108 106 107

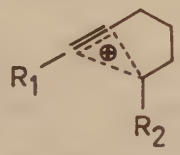
In Übereinstimmung mit den Erwartungen lieferte das Octinderivat 106 ($R_1 = R_2 = CH_3$) sowohl Sechsring- als auch Fünfringprodukt, während das Heptinderivat nur Sechsringprodukt ergab. Wenn $R_1 = H$, so ist 107 als "primäres" Vinylkation gegenüber 108 entscheidend benachteiligt, es bildet sich deshalb nicht. Durch kinetische Messungen konnte eine Nachbargruppenbeteiligung der Dreifachbindung nachgewiesen werden. Nun müßte aber auf Grund des Energieunterschiedes (75 kcal/Mol, vgl. S. 14) zwischen einem linearen und einem nichtlinearen Vinylkation der Anteil des

---

66) P. E. PETERSON u. R. J. KAMAT, J. Amer. chem. Soc. 91, 4521 (1969); J. Amer. chem. Soc. 88, 3152 (1966).

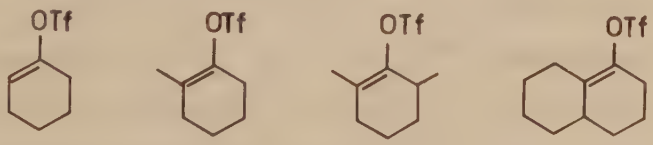
67) A. HEUMANN, Dissertation Tübingen, 1969.

Fünfringproduktes sehr viel größer sein, als tatsächlich beobachtet wurde. Das Octinderivat 106 ($R_1 = R_2 = CH_3$) hätte außerdem eine höhere Solvolysegeschwindigkeit als die Heptinverbindung 106 ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$) zeigen sollen. Aus diesen Gründen wurde von PETERSON[66] die kationische Zwischenstufe 109 vorgeschlagen, bei der die positive Ladung über drei Kohlenstoffatome delokalisiert ist.



109

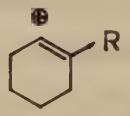
d) Alle beschriebenen substituierten Cyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonate solvolysieren im Vergleich zur nichtsubstituierten Verbindung 53b ganz erheblich schneller, wie die nachstehende Aufstellung zeigt[54].



	53b	94	110	103
k sec^{-1} :	$5,47.10^{-7}$	$5,6.10^{-6}$	$8,4.10^{-5}$	$8,6.10^{-5}$
k_{rel}:	1	10	156	159

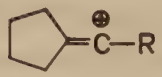
(Äthanol/Wasser 1:1, 100°)

Als Ursache dieser Geschwindigkeitserhöhung muß die Möglichkeit der Umlagerung eines gebogenen Vinylkations, z. B. 111 unter Energiegewinn in ein lineares, z. B. 113 angesehen werden. Auch



111

112



113

die nichtklassische Form 112 ist gelegentlich bereits diskutiert worden[54]. Wenn R = H, ist die Energie von 113 aber wesentlich erhöht, was sich im Fehlen jeglicher Umlagerungstendenz bei cyclischen Vinylderivaten äußert.

2.2. Synthesen und Solvolysen geminaler Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonate

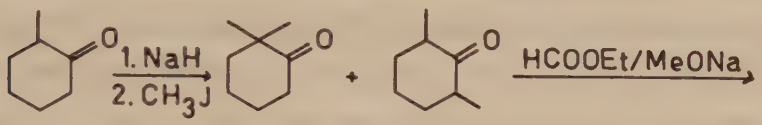
2.2.1. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (119)

a) Das zur Darstellung dieses Sulfonsäureesters benötigte 2,2-Dimethylcyclohexanon (115) wurde nach den Angaben von MEINWALD und OUDERDIRK[68] synthetisiert. Käufliches 2-Methylcyclohexanon (114) wird mit Natriumhydrid und Methyljodid in ein Gemisch von 2,2- und 2,6-Dimethylcyclohexanon (115 und 116) überführt, diese werden darauf mit Natriummethylat und Ameisensäureäthylester zu

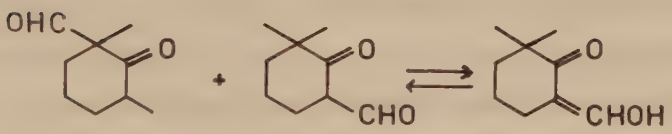
---

68) J. MEINWALD u. J. T. OUDERDIRK, J. Amer. chem. Soc. 82, 480 (1960).

den jeweiligen α-Formylverbindungen 117 und 118 umgesetzt. Auf Grund des Keto-Enol-Gleichgewichtes 118a ⇌ 118b kann 118

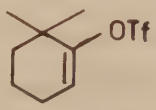


114 115 116



117 118a 118b

als Natriumsalz leicht von 117 abgetrennt werden. 2,2-Dimethylcyclohexanon wurde nun bei -10° in Methylenchlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat als Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 54%iger Ausbeute zu 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (119) umgesetzt. Die Struktur ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert.



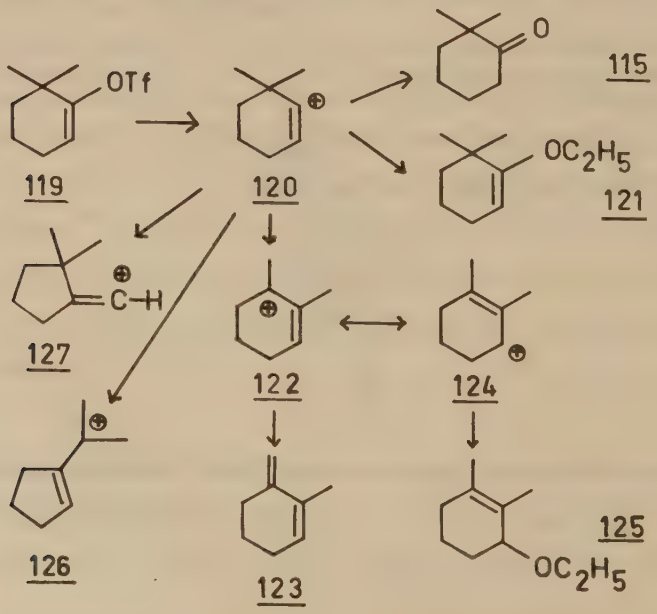
119

b) Die Solvolyse von 119 wurde in einem Äthanol/Wasser-Gemisch (1:1) unter Zusatz von 3 Moläquivalenten Triäthylamin in einer Ampulle durchgeführt (7 Tage, 125°). Nach der Aufarbeitung wur-

den durch gaschromatographische Analyse 5 Solvolyseprodukte festgestellt. Ihre Isolierung gelang durch präparative Gaschromatographie (4 m K-Säule, Wärmeleitfähigkeitsdedektor und Temperaturprogramm von 110 - 170°). Bis auf eine Verbindung (Peak II) konnten sie alle durch IR- und NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Verbindungen (nach steigender Retentionszeit)	Anteil in %
I 2-Methyl-3-methylen-cyclohex-1-en (123)	39
II nicht identifiziert	9
III 2-Äthoxy-3,3-dimethylcyclohex-1-en (121)	19
IV 1-Äthoxy-2,3-dimethylcyclohex-2-en (125)	18
V 2,2-Dimethylcyclohexanon (115)	13

Die Bildung der gefundenen Produkte steht in Einklang mit einem



Vinylkationenmechanismus. Zunächst muß angenommen werden (vgl. unten), daß sich die Trifluormethansulfonatgruppe unter Bildung des Vinylkations 120 abspaltet. 120 kann theoretisch auf vier verschiedene Weisen weiterreagieren:

1. Umlagerung zu einem linearen, aber "primären" Kation 127. Dieser Vorgang ist energieverbrauchend und läuft deshalb nicht ab.

2. Umlagerung durch eine 1,2-Methylverschiebung zum Kation 122. Dieses ist ein Allylkation und gleichzeitig tertiär und sollte deshalb besonders stabilisiert sein. Es erstaunt daher nicht, daß die aus 122 folgenden Produkte 123 und 125 mit fast 70%iger Ausbeute den Hauptanteil der Solvolyseprodukte bilden. Darüber hinaus ist es ohne weiteres verständlich, wenn etwa doppelt so viel 123 wie 125 gefunden wird, da 124 als sekundäres Kation in seiner Stabilität gegenüber dem tertären Kation 122 merklich benachteiligt sein muß. Gleichzeitig ist die Methylgruppenwanderung eine eindeutiger Beweis für den vorliegenden Vinyl-Kationen-Mechanismus.

3. Umlagerung unter Ringverengung zum tertiären Kation 126. Obwohl 126 wie 122 Allylstruktur besitzt und ebenfalls tertiär ist, scheint die Ringspannung des Cyclopentensystems zu genügen, die Bildung von 126 zu unterdrücken.

4. S_N1-Substitution durch das Lösungsmittel. Diese tritt neben der 1,2-Methylverschiebung ebenfalls auf. Sie ist mit knapp 30 % an der Reaktion beteiligt. Substitution durch $OH^{\ominus}$ führt zu 2,2-Dimethylcyclohexanon (115); wird die positive

Ladung durch ein Äthylat-Ion egalisiert, bildet sich der Äther 121.

Die hohe Umlagerungstendenz von 120 äußert sich auch in der höheren Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, die in einem Äthanol/Wasser-Gemisch (1:1) bei 100° $k_1 = 5{,}3.10^{-4}$ sec^{-1} beträgt, d. h. um den Faktor 920 größer ist als unter den gleichen Bedingungen bei der Solvolyse des unsubstituierten Cyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (53b)($k_1 = 5{,}47.10^{-7}$ sec^{-1})[54].

2.2.2. 3,3-Dimethyl- und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (132 und 133)

a) Zur Darstellung dieser beiden Sulfonsäureester wird das 3,3-Dimethylcyclohexanon benötigt. Bei der Synthese geht man vom α, α'-Diacetylglutarsäurediäthylester (128) aus, der schon von KNOEVENAGEL und KLAGES[69] im Jahre 1894 beschrieben wurde. Man erhält ihn durch Kondensation von 2 Mol Acetessigester und einem Mol Formaldehyd. Der rohe Diester cyclisiert beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure unter gleichzeitiger Verseifung und Decarboxylierung zum 1-Methylcyclohex-1-en-3-on (129)[70)71]. Dieses Keton wird mit Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid zu 130 umgesetzt, dessen Hydrolyse zu 3,3-Dimethylcyc-

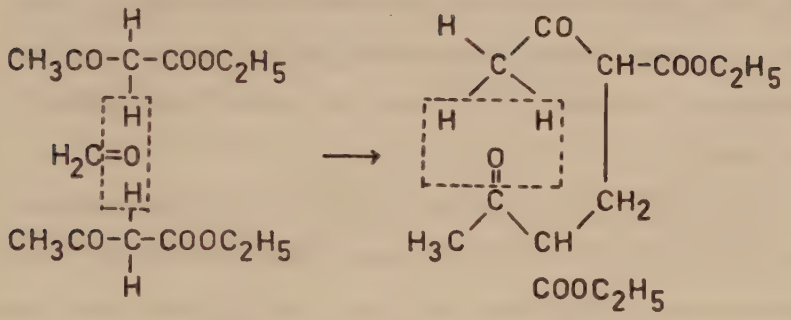
---

69) E. KNOEVENAGEL u. A. KLAGES, Ann. 281, 94 (1894).

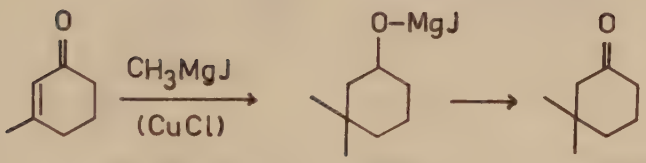
70) S. NATELSON u. S. P. GOTTFRIED, J. Amer. chem. Soc. 61, 1001 (1939).

71) G. BÜCHI, O. JEGER u. L. RUZICKA, Helv. chim. Acta 31, 241 (1948).

lohexanon (131) führt[70].

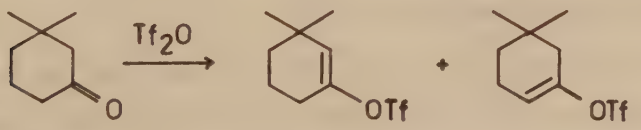


128



129 130 131

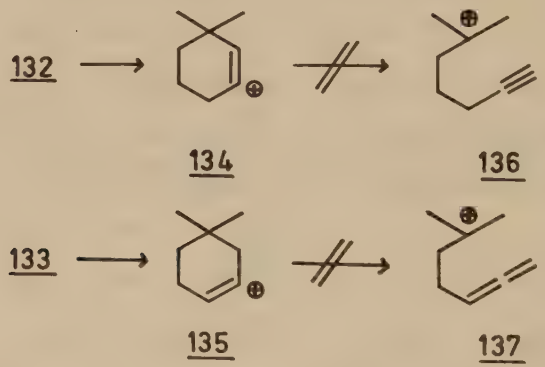
Durch Umsetzung von 131 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei 0° in Methylenchlorid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat erhält man neben 10 % Ausgangsketon 25 % 3,3-Dimethyl-



131 132 (25 %) 133 (65 %)

cyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (132) und 65 % 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (133). Die beiden Isomeren werden durch präparative Gaschromatographie isoliert. Ihre Struktur ist durch NMR- und IR-Spektroskopie gesichert.

b) Da bei allen bisher beschriebenen Solvolysen von Trifluormethansulfonaten ein Vinylkationenmechanismus zugrunde gelegt werden konnte, dürftedies auch für 132 und 133 angenommen werden. Die sich dabei bildenden Kationen 134 und 135 sollten nun



in der Lage sein, die positive Ladung am doppelt gebundenen Kohlenstoff durch Fragmentierung in die stabileren Kationen 136 bzw. 137 zu überführen.

Bei allen Solvolysen von 132 und 133 wurden diese im Gemisch eingesetzt, da die Solvolyseprodukte im Falle einer Fragmentierungsreaktion spektroskopisch leicht zu unterscheiden gewesen wären. Es wurde indessen bei keiner Solvolyse ein Hinweis auf Bildung einer Acetylen- oder einer Allenbindung gefunden. Bei allen Versuchen (Gemische von Äthanol/Wasser 1:1,

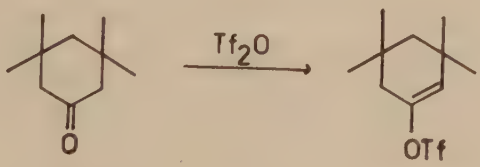
Äthanol/Wasser 3:7, Acetonitril/Wasser 1:1 - 7 Tage, 125°) entstand als einziges Produkt 3,3-Dimethylcyclohexanon. Die von HANACK und GHENCIULESCU[62] durchgeführte Solvolyse des 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropans (79) liefert jedoch durchaus Acetylenverbindungen (s. S. 41), eine Fragmentierung 134 ⟶ 136 wäre dieser Reaktion analog. Es ist aber bekannt, daß z. B. die gesättigte Verbindung 138 bei solvolytischen Reaktionen

138 139

ebenfalls nicht umlagert[72].

2.2.3. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (141)

a) 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon (140) wird wie in Abschnitt 2.2.2 a) beschrieben mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Man erhält nach der Aufarbeitung in 60%iger Ausbeute

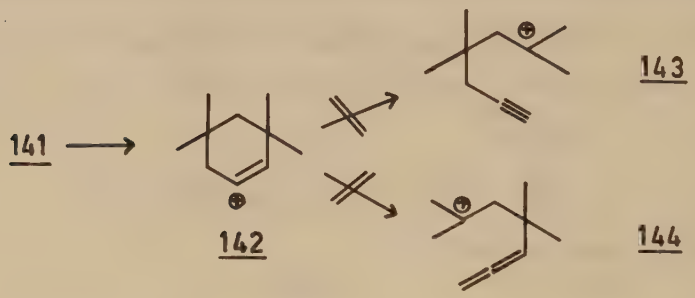


140 141

72) C. A. GROB, W. SCHWARZ u. H. P. FISCHER, Helv. chim. Acta 47, 1385 (1964).

3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (140). Die Struktur ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert.

b) Ähnlich wie bei 132 und 133 bestände bei Solvolysen von 140 ebenfalls die Möglichkeit einer Fragmentierung. Aus dem im ersten Reaktionsschritt entstehenden Kation 142 könnten sich die tertiären gesättigten Kationen 143 und 144 bilden, die dann im



weiteren Reaktionsverlauf zu Acetylen- und Allenverbindungen führen würden.

Bei allen durchgeführten Solvolysen (Gemische von Äthanol/Wasser 1:1 und 3:7, Trifluoräthanol/Wasser 8:2) wurde außer 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon kein weiteres Solvolyseprodukt beobachtet. Es stellte sich außerdem heraus, daß der Ester nach sieben Tagen und bei 125° in Äthanol/Wasser vollständig solvolysiert worden war, in Trifluoräthanol/Wasser (8:2) reagierte 141 unter diesen Bedingungen nicht. Erst die Erhöhung der Temperatur auf 150° und Ausdehnung der Solvolysedauer auf 20 Tage führten zur vollständigen Umsetzung zu 140.

2.2.4. Zur Stabilität von Vinylkationen

Es ist lange bekannt, daß Vinylderivate bei Solvolysereaktionen in der Regel gegenüber analogen gesättigten Verbindungen bis zu 10^8 mal reaktionsträger sind. Als Ursache mußte früher der hohe Energiegehalt des nach Ablösung eines Substituenten vom sp^2-hybridisierten C-Atom zurückbleibenden Vinylkations angesehen werden. Inzwischen ist aber die Existenz der Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen gesichert, auch wenn ihre Lebensdauer zum spektroskopischen und damit direkten Nachweis offenbar nicht ausreicht. MO-Berechnungen ließen erkennen, daß sie nicht grundsätzlich instabiler als ihre gesättigten Analoga sind. Die geringe Reaktivität der Vinylderivate ist daher in anderen Gründen zu suchen. Man gibt heute vorwiegend zwei Möglichkeiten der Grundzustandsstabilität an:

a) Partieller π-Charakter der Bindung zwischen sp^2-Kohlenstoff und austretendem Substituenten[73].

b) Eine stärkere σ-Bindung zwischen dem Substituenten und dem Vinylkohlenstoffatom auf Grund der Hybridisierung des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms[74].

Diese Annahmen wurden durch Vergleich der Bindungslängen, Ionisationspotentialen und Dissoziationsenergien von Vinyl- und ge-

---

73) J. D. ROBERTS u. V. C. CHAMBERS, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951).

74) W. MOFFIT, Proc. Roy. Soc., Ser. A 202, 548 (1950).

sättigten Systemen gestützt[28)53)]. So ist in Vinylhalogeniden die Kohlenstoff-Halogen-Bindung wesentlich stärker als in Halogeniden, was weniger auf Resonanzeffekte als auf Hybridisierungseffekte zurückzuführen ist[53)]. Inwieweit Elektronegativitätsunterschiede von $=CR_1R_2$- und $-CR_1R_2R_3$-Gruppen eine Rolle spielen, ist bisher noch nicht eingehend untersucht worden.

VI Spezielle Trifluormethansulfonate

1. Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-2-yltrifluormethansulfonat (149)

Wie bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Trifluormethansulfonaten wurde auch hier vom entsprechenden Keton, dem Bicyclo-4.1.0 heptan-2-on (148) ausgegangen. Es wurde nach DAUBEN und BEREZIN[75)] dargestellt. Cyclohexen (145) wird mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromiert und zu 3-Hydroxycyclohexen (146) hydrolysiert. Dieses wird nach der Methode von SIMMONS und SMITH[76)] oder (in geringerer Ausbeute) nach RAWSON und HARRISON mit Methylenjodid und einem Zink/Kupfer-Katalysator[77)78)] cyc-

---

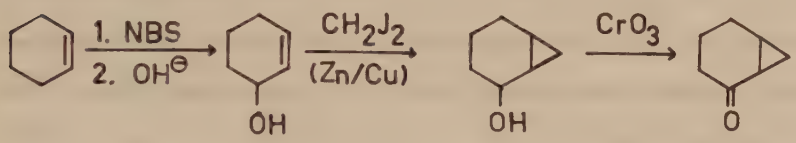
75) W. G. DAUBEN u. G. H. BEREZIN, J. Amer. chem. Soc. 85, 468 (1963).

76) H. E. SIMMONS u. R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1959).

77) R. J. RAWSON u. I. T. HARRISON, J. org. Chemistry 35, 2057 (1970).

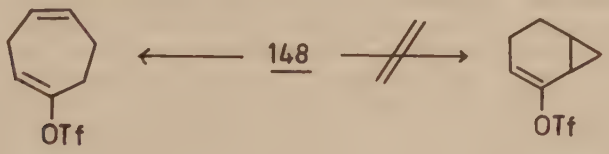
78) R. E. SHANK u. H. SHECHTER, J. org. Chemistry 24, 1825 (1959).

lopropanisiert. Der bicyclische Alkohol 147 wird mit Chromsäure in nahezu quantitativer Ausbeute zu Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on



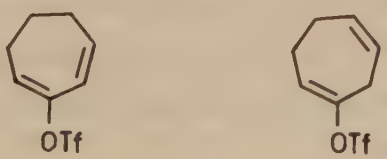
145 146 147 148

(148) oxydiert. Die anschließende Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ergab nicht das gewünschte bicyclische Trifluormethansulfonat, sondern neben viel polymeren Produkten Cyclohept-1,4-dien-1-yltriflurmethansulfonat (150). Die Struk-



150 149

tur konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie sichergestellt werden. Offenbar war trotz Zusatz von Natriumcarbonat als Base der Dreiring geöffnet worden. Von den dabei möglichen drei Isomeren 150, 151 und 152 konnte nur 150 in geringer Menge durch Säulen-



151 152

chromatographie von den polymeren Anteilen abgetrennt werden.

151 und 152 wurden nicht gebildet. Versuche, 149 in einer analogen Reaktion mit Pyridin als Base darzustellen, brachte ebenfalls kein Ergebnis. Es wurde wiederum eine farblose Substanz erhalten, die nach dem NMR-Spektrum auch ein Vinylproton enthielt, jedoch fand sich für Dreiringprotonen kein Hinweis[79].

2. Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat (154)

153 154

Die Reaktion von Cyclohex-1-en-3-on (153) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei -20° in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat ergab vorwiegend polymere Produkte. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel konnten nach Aufarbeitung des Ansatzes wenige Milligramme einer farblosen Substanz gewonnen werden. Nach dem IR-Spektrum lag ein Dien vor, die Banden bei 1685 und 1660 cm^{-1} ließen aber nicht auf ein konjugiertes System schließen. Da aber die Doppelbindung in cyclischen Trifluormethansulfonaten gelegentlich bei sehr hoher Frequenz absorbiert (vgl. experimenteller Teil), erscheint es nicht ausgeschlossen, daß doch Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat (154) vorliegt. Wegen der geringen Substanzmenge konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

---

79) unveröffentlichte Versuche

VII Zusammenfassung

Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktion von cyclischen Enolaten mit den entsprechenden Sulfochloriden keine geeignete Methode zur Darstellung cyclischer Vinylsulfonate ist, auch wenn die Bildung der gewünschten Verbindungen nachgewiesen werden konnte. Am Beispiel des Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonats (41, X OBs), das auf andere Weise dargestellt wurde, konnte erstmalig gezeigt werden, daß ein cyclischer Vinylsulfonsäureester auch in einem nicht-aciden Lösungsmittel (Äthanol/Wasser/Pyridin) solvolysiert werden kann.

Um aber solche Verbindungen bequemer auf ihr solvolytisches Verhalten untersuchen zu können, wurde bei den weiteren Experimenten auf die Trifluormethansulfonat- (Triflat-) Gruppe als Abgangsgruppe zurückgegriffen. Die von gesättigten Systemen her bekannte hohe Reaktivität von Trifluormethansulfonaten gegenüber anderen, insbesondere aromatischen Sulfonsäureestern, konnte an zahlreichen Beispielen cyclischer Vinyltrifluormethansulfonate bestätigt werden.

Als allgemein anwendbare Synthese dieser Verbindungsklasse eignet sich die Umsetzung der cyclischen Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit und ohne Lösungsmittel. In der Regel sind die Ausbeuten zufriedenstellend.

Die am Beispiel des Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonates (55) durchgeführten mechanistischen Untersuchungen über den Re-

aktionsverlauf bei Solvolysen cyclischer Trifluormethansulfonate stützten in eindeutiger Weise die Vermutung, solche Reaktionen verliefen über einen Vinylkationenmechanismus. Ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus oder ein nukleophiler Angriff am Schwefel der Trifluormethansulfonatgruppe ist ausgeschlossen. Eine S_N1-Ionisierung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist auch wegen der Zunahme der Solvolysegeschwindigkeiten vom Fünfring- zum Achtringsystem anzunehmen, da mit steigender Ringgröße die Vinylkationen weniger gebogen sind und damit nach MO-Berechnungen an Stabilität gewinnen.

Ein eindeutiger Beweis für die Existenz vermuteter Vinylkationen sind Umlagerungsreaktionen, bei denen Verbindungen entstehen, die sich ausschließlich als Folgeprodukte dieser Kationen erklären kassen. Solche Umlagerungen treten in beachtlichem Maße auf, wie bei der Solvolyse von 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (119) gezeigt werden konnte. Die zu 70 % beobachtete 1,2-Methylverschiebung kann nur dann eintreten, wenn zuvor das Vinylkation 120 entstanden war. Ringverengungen, die durch Umlagerung des nichtlinearen Kations 120 in das lineare Kation 127 zustande kommen, werden erwartungsgemäß nicht gefunden, da die Bildung von 127 wegen dessen "primären" Charakters kein energieliefernder Vorgang ist. Bei geeigneter Substitution in 2-Stellung ist dieses lineare Kation "sekundär" und man erhält Ringverengungen in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Bei der Solvolyse von 3,3- bzw. 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat und von 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-

en-1-yltrifluormethansulfonat entstehen keine Fragmentierungsprodukte, obwohl eine solche Reaktion bei der Solvolyse von 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropan stattfindet. Generell auszuschließen ist daher die Fragmentierung nicht, möglicherweise ist es eine Frage des Lösungsmittels, ob sich die Kationen 134 und 135 bzw. 142 zu den tertiären gesättigten Ionen 136 und 137 bzw. 143 und 144 umlagern und damit Acetylen- bzw. Allenderivate bei der Solvolyse auftreten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsapparat nach THIELE bestimmt. Sämtliche Schmelz- und Siedepunkte in dieser Arbeit sind nicht korrigiert.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Gerät der Firma F & M (heute Hewlett-Packard), Typ 810, mit Flammenionisationsdetektor und ein Hewlett-Packard-Gerät, Typ 5750, mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Verfügung. Es wurde mit gepackten Säulen aus Kupfer mit einem Durchmesser von 3 oder 6 mm gearbeitet. Als Trägergas diente Stickstoff oder Helium.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektralphotometer IR-8 sowie dem Modell 21 der Firma Perkin-Elmer mit Natriumchloridoptik aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde entweder Tetrachlorkohlenstoff oder Deuterochloroform verwendet.

Die Kernresonanz-Spektren wurden mit einem Varian high-resolution-spectrometer A 60 A bei 60 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel diente in der Regel Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard.

Die Massenspektren wurden an dem Gaschromatographie-Massenspektrometer-Kombinationsgerät LKB 9000 aufgenommen.

I Versuche zur Darstellung von Cyclohex-1-en-1-ylsulfonsäureestern aus Cyclohexanon

1. Cyclohex-1-en-1-yltosylat (48)

1.1. Durch O-Tosylierung des Lithiumenolates

1.1.1. 1-Trimethylsiloxycyclohex-1-en (41, X = $OSi(CH_3)_3$)[41)]

24 g (0,5 Mol) einer 50%igen Natriumhydridsuspension in Öl werden in 350 ccm 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlämmt, das zuvor über Lithiumaluminiumhydrid destilliert worden war. Durch diese Suspension leitet man einen trockenen, sauerstofffreien Stickstoffstrom und tropft unter starkem Rühren 24,5 g (0,25 Mol) frisch destilliertes Cyclohexanon zu. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und die Mischung 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur tropft man unter Rühren 54 g (0,3 Mol) Trimethylsilylchlorid hinzu, wobei sich die Lösung etwas erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird noch 72 Stdn. gerührt. Danach saugt man über ein gehärtetes Filter ab und wäscht den Niederschlag mit 100 ccm abs. 1,2-Dimethoxyäthan. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne bei 120 Torr destilliert man den Rückstand i. Vak.

$Sdp._{17}$ 64 - 66° Ausbeute: 24,5 g (57 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 5.3 (m, 1 H, -C=CH), 7.90 - 8.22 (2 m, 8 H, Ringprotonen), 10.0 (s, 9 H, $Si(CH_3)_3$).

IR (Film): 1645 cm^{-1} (Doppelbindung), 1250, 840, 755 cm^{-1} (Trimethylsilylgruppierung)[80], 1042 cm^{-1} (C-O-Si-Gruppierung)[80].

1.1.2. Darstellung von Methyllithium[81]

76 g (0,8 Mol) Methylbromid werden bei -60° in ein SCHLENKsches Rohr kondensiert und mit 350 ccm abs. Äther überschichtet. Nun werden 11,2 g (1,6 Grammatome) Lithiumspäne zugegeben, das Reaktionsgefäß verschlossen und das Kältebad entfernt. Die Kühlung erfolgt nunmehr unter fließendem Wasser. Das bei 4,6° siedende Methylbromid diffundiert langsam durch die Ätherschicht und setzt sich mit dem auf der Ätheroberfläche schwimmenden Metall um. Die stark exotherme Reaktion erfordert trotz Wasserkühlung ein häufiges Belüften des SCHLENK-Rohres, damit der Druck nicht zu hoch ansteigt. Eine zu starke Kühlung darf nicht vorgenommen werden, das sonst die Reaktion zum Erliegen kommt. Gegen Ende der Reaktion wird vorsichtig (!) umgeschüttelt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen. Wenn das gesamte Lithium umgesetzt ist, versieht man das SCHLENK-Rohr mit einem Rückflußkühler und Calciumchloridrohr und stellt es in ein auf

---

80) L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London: Methuen & Co., Ltd.; New York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.

81) B. KLEIN u. P. E. SPOERRI, J. Amer. chem. Soc. 72, 1844 (1950).

60° aufgeheiztes Wasserbad, damit eventuell noch vorhandenes, nicht umgesetztes Methylbromid entweichen kann. Danach läßt man einen Tag stehen, bis sich die trübe Lösung klärt. Mit Hilfe eines trockenen Stickstoffstromes treibt man nun die ätherische Methyllithium-Lösung über ein Wattefilter in ein geeichtes Vorratsgefäß, aus dem eine definierte Menge entnommen werden kann. Zur Gehaltsbestimmung werden dem Vorratsgefäß 2,5 ccm Lösung entnommen und mit Wasser hydrolysiert. Das entstandene Lithiumhydroxid wird mit einer n/10 HCl-Lösung gegen Phenolphthalein titriert.

Verbrauch: 34,5 ccm n/10 HCl = 2,5 ccm 1,38 n CH_3Li-Lösung. 1 ccm der CH_3Li-Lösung enthält somit 30,36 mg Methyllithium.

1.1.3. Spaltung des Trimethylsilyläthers mit Methyllithium und anschließender Tosylierung

5,3 g (31 mMol) 1-Trimethylsiloxycyclohex-1-en werden in 20 ccm abs. Äther vorgelegt und unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 22,7 ccm 1,38 n Methyllithiumlösung in kleinen Anteilen versetzt. Während der Reaktion wird langsam trockener Stickstoff durch die Lösung geleitet. Nach 10stündigem Rühren tropft man 3,7 g (31 mMol) frisch umkristallisiertes p-Toluolsulfochlorid in 50 ccm abs. Äther bei -50° hinzu. Man läßt die Temperatur langsam ansteigen, wobei ein feiner, kristalliner Niederschlag ausfällt, der über ein gehärtetes Filter abgesaugt wird. Er wird als Lithiumchlorid identifiziert. Aus dem Filtrat wird der Äther abdestilliert. Der gelb gefärbte ölige Rückstand färbt sich trotz Stehens im Kühlschrank schnell dunkel. Das NMR-Spektrum zeigt

kein olefinisches Proton, das gewünschte Vinyltosylat war offenbar nicht entstanden.

In einem analogen Ansatz wird nach der Spaltung des Silyläthers mit Methyllithium mit 50 ccm Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) versetzt. Dabei erhitzt sich die Lösung außerordentlich stark und erstarrt zu einer breiigen Masse, die jedoch nach Zugabe von weiteren 30 ccm HMPT wieder in Lösung geht. Die anschließende Tosylierung wird wie beschrieben durchgeführt. Nach der Aufarbeitung kann jedoch ebenfalls kein Vinyltosylat festgestellt werden.

1.2. Durch Tosylierung des Natriumenolates

2,4 g (0,1 Mol) Natriumhydrid werden in 150 ccm abs. 1,2-Dimethoxyäthan suspendiert. Zu dieser Suspension werden unter Stickstoff 9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon zugetropft. Nach 3 Stdn. Kochen unter Rückfluß kühlt man auf -10° ab und tropft 19 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfochlorid, gelöst in 50 ccm abs. Äther zu. Man hält das Reaktionsgemisch 6 Stdn. bei dieser Temperatur und läßt dann einen Tag im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird über ein gehärtetes Filter abgesaugt. Das Filtrat wird zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Äther und 1,2-Dimethoxyäthan werden am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand verbleibt ein dunkles Öl, das NMR- und IR-spektroskopisch untersucht wird. Das NMR-Spektum zeigt bei $\tau = 4.7$ ein Signal für ein vinylisches Proton, im IR-Spektrum finden sich Banden bei 1678 cm^{-1} (Doppel-

bindung) und bei 1600 cm^{-1} (aromatischer Ring). Diese Werte stimmen mit den Angaben von PETERSON und INDELICATO[36] überein. Aus dem NMR-Spektrum kann grob abgeschätzt werden, daß das Öl höchstens 15 % des Tosylates enthält.

Zur Reindarstellung des 1-Tosyloxycyclohex-1-ens wird versucht, es durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe III[43]) von den Beimengungen abzutrennen. Als Eluiermittel dient zunächst Petroläther (Sdp. 30/50°), später Petroläther/Äther-Gemische mit bis zu 20 % Äther, zuletzt wird mit reinem Äther eluiert. In keiner der abgetrennten Fraktionen kann jedoch das gewünschte Tosylat wiedergefunden werden. Es verbleibt entweder auf der Säule oder hat sich zersetzt.

Auch eine analog durchgeführte Tosylierung in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid brachte kein anderes Ergebnis. Das Auftreten eines olefinischen Protons im NMR-Spektrum ließ auch hier auf die Bildung des Tosylats schließen, eine Isolierung desselben durch Säulenchromatographie gelang ebenfalls nicht.

2. Andere aromatische Sulfonsäureester

2.1. Cyclohex-1-en-1-yl-m-nitrobenzolsulfonat (41, X = OSO_2-C_6H_4-m-NO_2)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und Calciumchloridrohr werden 23,1 ccm (30 mMol) einer ätherischen Methyllithiumlösung (1,38 n) in 100 ccm abs. 1,2-Dimethoxyäthan vorgelegt. Bei Zimmertemperatur und unter Stickstoff läßt man 5 g (30 mMol) 1-Trimethylsiloxycyclohex-1-en zutrop-

fen und rührt eine weitere Std. Unter Eiskühlung gibt man nun 7,0 g (32 mMol) festes m-Nitrobenzolsulfochlorid in kleinen Portionen zu. Die Lösung färbt sich sofort tief gelb und ist nach beendeter Zugabe orangerot. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der als Lithiumchlorid identifiziert wird, nachdem er über ein gehärtetes Filter abgesaugt wurde. Das Filtrat ist jetzt nur wenig gefärbt, nach Abziehen des 1,2-Dimethoxyäthans verbleibt jedoch ein rotbraunes Öl, das NMR-spektroskopisch untersucht wird. Das NMR-Spektrum zeigte aber kein auf ein olefinisches Proton deutendes Signal, das gewünschte Sulfonat war also nicht gebildet worden.

2.2. Cyclohex-1-en-1-yl-β-naphthylsulfonat (41, X = OSO_2-$C_{10}H_7$)

1,8 g (0,05 Mol) fein pulverisiertes Natriumamid werden in 30 ccm Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) suspendiert und unter Stickstoff 4,9 g (0,05 Mol) Cyclohexanon zugetropft. Anschliessend wird auf 70- 80° erwärmt und so lange gerührt, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Da das Natriumenolat in HMPT löslich ist, kann in homogener Phase weitergearbeitet werden. 11,3 g (0,05 Mol) β-Naphthylsulfonsäurechlorid werden in der gerade ausreichenden Menge HMPT gelöst und zur Enolatlösung unter Eiskühlung zugetropft. Danach rührt man noch 8 Stdn. bei Zimmertemperatur. Zur Aufarbeitung des Ansatzes gießt man auf zerstoßenes Eis und extrahiert nach Zugabe von 50 ccm gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung fünfmal mit je 50 ccm Äther, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

ab.

Das NMR-Spektrum des öligen Rückstandes zeigt ein Signal für ein olefinisches Proton bei τ = 4.78. Danach hat sich das gewünschte Sulfonat gebildet, wenn auch in geringer Menge (ca. 10 %). Der Versuch einer Isolierung durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe I, mit Petroläther (Sdp. 30/50°)-Äther-Gemischen als Eluiermittel) scheiterte jedoch, das Sulfonat wird in der Säule zurückgehalten.

3. Versuch zur Darstellung von 1-Mesyloxycyclohex-1-en (50)

2,4 g (0,1 Mol) Natriumhydrid werden in 50 ccm abs. 1,2-Dimethoxyäthan in einem 250-cm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Unter Stickstoff (sauerstofffrei, trocken) werden 9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon in 5 ccm abs. 1,2-Dimethoxyäthan zugetropft und unter Rühren eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 30 g (0,35 Mol) frisch über Natrium destilliertes Triäthylamin hinzugefügt. Darauf läßt man langsam 11,5 g (0,1 Mol) Methansulfonsäurechlorid zutopfen. Die Lösung erwärmt sich dabei leicht. Man läßt noch 5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Zur Aufarbeitung wird mit 100 ccm Wasser versetzt, neutralisiert und dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer verbleibt ein öliger Rückstand, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Ein Multiplett bei τ = 4.52 deutet auf ein vinylisches Proton hin. Ein Vergleich mit den übrigen Signalen läßt jedoch auf einen

sehr geringen Gehalt des gewünschten Vinylsulfonsäureesters schließen. Die Isolierung wird säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid versucht[44], doch kann das 1-Mesyloxycyclohex-1-en auf diese Weise nicht erhalten werden.

II Darstellung von Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat (41, X = OBs)[36]

1. Acetalisierung von cis/trans Cyclohexan-1,2-diol mit Benzaldehyd[82]

40 g (0,37 Mol) cis/trans-Cyclohexan-1,2-diol+) werden mit 123 g (2,28 Mol) Benzaldehyd in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr 12 Stdn. auf 145° erhitzt. Während der Reaktion wird ein CO_2-Strom durch die Lösung geleitet. Anschließend wird der überschüssige Benzaldehyd bei 14 Torr und einer Badtemperatur von 65° abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei 120°, 14 Torr destilliert das nicht umgesetzte Diol, jetzt fast ausschließlich aus der trans-Verbindung bestehend, danach das gewünschte cis-2-Phenyl-4,5-cyclohexyldioxolan.

$Sdp._{14}$ 150 - 152° Ausbeute: 30 g (70 % d. Th.)

---

82) N. A. B. WILSON u. J. READ, J. chem. Soc. (London) 1935, 1270.

+) EGA-Chemie, 7924 Steinheim; 65 % cis-, 35 % trans-Diol.

NMR (CCl_4): τ = 2.6 (m, 5 H, aromatische Protonen), 3.85, 4.15 (2 s, 1 H, -CH-)[+], 5.90 (m, 2 H, -CH-CH-), 8.50 (m, 8 H, $-(CH_2)_4-$).

2. Hydrolyse des Acetals

30 g (0,18 Mol) cis-2-Phenyl-4,5-cyclohexyldioxolan werden in 100 ccm Aceton gelöst, 10 ccm n HCl hinzugefügt und unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser und Äther versetzt, so daß zwei Phasen entstehen. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die Ätherphase mehrfach mit Wasser gewaschen und alle wässrigen Lösungen vereinigt. Das nach Entfernen des Wassers am Rotationsverdampfer verbleibende cis-Diol wird i. Vak. destilliert.

$Sdp._{11}$ 116° Ausbeute[++]: 10 g (44 % d. Th.)

3. cis-1,2-Dibrosyloxycyclohexan

2,3 g (20 mMol) cis-Cyclohexan-1,2-diol werden in 20 ccm abs. Pyridin gelöst und 12,8 g (50 mMol) p-Brombenzolsulfochlorid, gelöst in 30 ccm Pyridin, unter Rühren bei 0° langsam zuge-

---

+) Es entsteht ein Gemisch der cis- und trans-Verbindungen bezüglich der Stellung des Ringes zur Phenylgruppe; die chemische Verschiebung des tertiären Protons ist bei den beiden Verbindungen verschieden.

++) Die gachromatographische Analyse ergab, daß noch 6 % des trans-Isomeren enthalten waren.

tropft. 20 Min. nach beendeter Zugabe des Sulfochlorides beginnt sich ein Niederschlag von Pyridinhydrochlorid zu bilden. Nachdem man über Nacht stehen gelassen hat, wird in kleinen Portionen auf 40 g zerstoßenes Eis gegossen, wobei sich das Dibrosylat in halbfester oder öliger Form abscheidet. Man dekantiert von der Wasser/Pyridin-Phase ab und setzt frisches Wasser hinzu, worauf das Öl nach kurzem Reiben mit einem Glasstab kristallisiert und auf einer Nutsche abgesaugt werden kann. Man wäscht den Niederschlag mit viel Wasser, verd. Schwefelsäure, verd. Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser. Darauf wird 5 Stdn. im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Schmp. 122 - 123° Ausbeute: 9,1 g (98 % d. Th.)

Das IR-Spektrum zeigte keine auf Hydroxyl deutende Bande. Im NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen bei = 2.28, die Methinprotonen bei τ = 5.35 und die restlichen Ringprotonen bei τ = 7.80 bis 8.10. Die Elementaranalyse ergab befriedigende Werte.

4. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat (41, X = OBs)

5,5 g (10 mMol) cis-1,2-Dibrosyloxycyclohexan werden in einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler in 150 ccm warmem tert.-Butanol aufgeschlämmt und 1,6 g (15 mMol) Kalium-tert.-butylat zugegeben. Anschließend wird ein Stickstoffstrom durch den Reaktionskolben geleitet und die Mischung 1,5 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wird vorsichtig auf 40 g zerstoßenes Eis gegossen, mit verd. Salzsäure neutralisiert und mehrfach mit je 50 ccm Äther ausgezogen. Die

Ätherlösung wird dreimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Petroläther (Sdp. 50/70°) umkristallisiert.

Schmp. 55 -57° Ausbeute: 2,1 g (65 % d. Th.)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben von PETERSON und INDELICATO[36] überein.

III Darstellung des Trifluormethansulfonsäureanhydrids und der Ausgangsketone

1. Darstellung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid

1.1. Trifluormethansulfonsäure[48]

25 g (0,057 Mol) des Bariumsalzes+)*) der Trifluormethansulfonsäure werden unter Rühren und Eiskühlung mit 20 g (0,2 Mol) konz. Schwefelsäure und 5 ccm Oleum vermischt. Die sich jetzt erwärmende Mischung wird noch etwa 15 Min. gerührt, anschließend wird die in Freiheit gesetzte Trifluormethansulfonsäure i. Vak. destilliert. Anfangs geht reine Trifluormethansulfonsäure als farblose, an der Luft heftig rauchende Flüssigkeit über (84°, 43

+) Bei Verwendung des Kaliumsalzes muß ein zehnfacher Überschuß von konz. Schwefelsäure verwendet werden.

*) Ich danke Herrn Dr. R. L. HANSEN von der Minnesota Mining and Manufacturing Company für die kostenlose Überlassung des Bariumtrifluormethansulfonates.

Torr), zuletzt jedoch wegen des Wassergehaltes des Bariumsalzes noch eine geringe Menge des Monohydrats der Säure (Schmp. 34°). Dieses kann wie die Säure selbst zur Darstellung des Anhydrids verwendet werden.

Sdp.$_{43}$ 84° Ausbeute: 14 g (87 % d. Th.)

1.2. Trifluormethansulfonsäureanhydrid[48)]

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsaufsatz werden 135 g (0,9 Mol) Trifluormethansulfonsäure vorgelegt. In zehn Portionen werden unter Eiskühlung und starkem Rühren 90 g (0,63 Mol) Phosphorpentoxid zugegeben. Danach wird die Kühlung entfernt und die Mischung allmählich auf 110° in einem Ölbad aufgeheizt. Im Laufe der Zeit wird die Reaktionsmasse so zäh, daß der Rührer ausfällt. Bei 80 - 83° destilliert das rohe Anhydrid in eine eisgekühlte Vorlage. Gegen Ende der Destillation wechselt man die Vorlage und legt ein leichtes Vakuum an, wobei die Vorlage jetzt auf -70° gekühlt werden muß, da das Trifluormethansulfonsäureanhydrid außerordentlich flüchtig ist. Die so erhaltene Gesamtrohausbeute beträgt 104 g (81 % d. Th.). Die erneute Destillation mit 20 g Phosphorpentoxid liefert reines Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Sdp. 81° Ausbeute: 100 g (78 % d. Th.)

2. 2,2-Dimethylcyclohexanon[68)83)]

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden

---

83) P. S. ADAMSON, A. M. MARLOW u. J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. (London) 1938, 774.

unter Stickstoff 23 g (0,5 Mol) einer 50%igen Natriumhydridsuspension im 400 ccm abs. Benzol aufgeschlämmt und auf 80° geheizt. Darauf tropft man 57 g (0,5 Mol) 2-Methylcyclohexanon so langsam zu, daß das Benzol gerade am Sieden gehalten werden kann. Nach 2 Stdn. Kochen unter Rückfluß kühlt man auf 45° ab und tropft 85 g (0,6 Mol) Methyljodid, gelöst in 50 ccm abs. Benzol zu. Die Mischung wird anschließend 6 Stdn. bei dieser Temperatur belassen, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und weitere 10 Stdn. gerührt. Darauf zersetzt man mit 360 ccm Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit 100 ccm 15%iger Thiosulfat-Lösung aus. Nach Abtrennen der Benzolphase wird mit Wasser neutral gewaschen. Nach erneutem Abtrennen der organischen Phase trocknet man über frisch geglühtem Natriumsulfat und destilliert das Benzol bei Normaldruck über eine 20 cm lange VIGREUX-Kolonne ab. Der campherähnlich riechende Rückstand wird zweimal je eine Std. lang mit je 100 ccm einer 40%igen Natriumbisulfitlösung heftig gerührt, um nicht umgesetztes 2-Methylcyclohexanon als Addukt zu entfernen. Die beiden durch die Methylierung entstandenen Ketone, das 2,2- und das 2,6-Dimethylcyclohexanon, bilden keine Bisulfitaddukte. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, anschließend zieht man das Lösungsmittel über eine 20 cm lange VIGREUX-Kolonne ab und destilliert i. Vak. Man erhält ein Gemisch aus 2,2- und 2,6-Dimethylcyclohexanon.

$Sdp._{12}$ 56 - 62° Ausbeute: 43 g (68 % d. Th.)

Um das 2,2-Dimethylcyclohexanon von der 2,6-Verbindung abzutrennen, werden beide Ketone in die jeweiligen α-Formylverbindungen übergeführt, wobei nur das 2,2-Dimethyl-6-formylcyclohexanon in Analogie zum Acetessigester eine Enolform bilden und als Natriumsalz abgetrennt werden kann. - Aus 25 g Natrium und 200 ccm abs. Methanol wird Natriummethylat hergestellt, das nach Entfernen des überschüssigen Methanols 5 Stdn. im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird. 43 g (0,33 Mol) des Keton-Gemisches werden in einem 1-l-Dreihalskolben in 280 ccm abs. Benzol gelöst und durch Eiskühlung für eine Innentemperatur von 10° gesorgt. Nun werden unter Stickstoff 37 g (0,68 Mol) Natriummethylat auf einmal zugegeben und unter Rühren 50 g (0,68 Mol) Äthylformiat zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb und wird nach und nach immer dickflüssiger. Man bewahrt die halbfeste Substanz 2 Tage bei 0° auf und zersetzt anschließend mit Eiswasser. Die wässrig-alkalische Lösung wird abgetrennt, die Benzolphase mit 200 ccm 50%iger Natronlauge extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 100 ccm Äther ausgezogen, um geringe Mengen von 2,6-Dimethylcyclohexanon zu entfernen. Die wässrige Lösung des 2,2-Dimethylcyclohexanon wird langsam (Badtemperatur 110°) destilliert, wobei zwei Phasen übergehen. Die Destillation wird abgebrochen, nachdem etwas 100 ccm reines Wasser übergegangen sind. Man sättigt mit Kochsalz und extrahiert mehrfach mit je 50 ccm Äther, trocknet über geglühtem Natriumsulfat, zieht den Äther ab und destilliert.

$Sdp._{12}$ 58 - 61° Ausbeute: 21,5 g (35 % d. Th.)

3. 3,3-Dimethylcyclohexanon (131)

3.1. α,α'-Diacetylglutarsäurediäthylester (128)[69]

390 g (3 Mol) Acetessigsäureäthylester werden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer auf 10° gekühlt, darauf 56 g (0,75 Mol) einer 40%igen wässrigen Formaldehyd-Lösung hinzugefügt und schließlich 0,75 g Diäthylamin, gelöst in 15 ccm Äthanol, um die Kondensation in Gang zu bringen. Diese beginnt bereits nach weniger als einer Minute, wie durch das die Lösung trübende Reaktionswasser angezeigt wird. Die Innentemperatur steigt dabei trotz Kühlung auf fast 40° an. Man kühlt wieder auf etwa 15° ab und tropft weitere 56 g (0,75 Mol) der 40%igen Formaldehyd-Lösung so zu, daß die Temperatur nicht wesentlich über 25° ansteigt. Nachdem das gesamte Formalin zugesetzt ist, rührt man noch 6 Stdn. unter Eiskühlung, danach weitere 4 Tage bei Zimmertemperatur. Man trennt darauf die obere, wässrige Phase ab, die untere ölige Phase wird mehrfach mit je 100 ccm Wasser gewaschen. Der ölig anfallende α,α'-Diacetylglutarsäurediäthylester läßt sich nicht unzersetzt destillieren, er wird daher roh weiterverarbeitet.

Ausbeute: 392 g (96 % d. Th.)

3.2. 1-Methylcyclohex-1-en-3-on (129)[70]

392 g (1,44 Mol) des bei der vorigen Reaktion gewonnenen , -Diacetylglutarsäurediäthylesters werden in einem 3-l-Dreihalskolben mit 1,5 l einer 15%igen Schwefelsäure versetzt und zwei Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei der α,α'-Diacetylglutar-

säurediäthylester unter Wasseraustritt cyclisiert, verseift und decarboxyliert und die Lösung dabei homogen wird. Zur Aufarbeitung wird unter Kühlung (10°) mit konz. Ammoniak neutralisiert, danach mit Ammoniumsulfat gesättigt und das 1-Methylcyclohex-1-en-3-on, das mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, durch mehrfaches Extrahieren mit je 100 ccm Äther aus der wässrigen Phase entfernt. Die ätherische Lösung des Ketons wird über wasserfreier Pottasche getrocknet, der Äther langsam abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

$Sdp._{90}$ 128 -130° Ausbeute: 77 g (52 % d. Th.)

$Sdp._{760}$ [70] 195 - 202°

3.3. 3,3-Dimethylcyclohexanon (131)[71]

10 g (0,42 Grammatome) Magnesium und 200 ccm abs. Äther werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer vorgelegt. 6 g von insgesamt 60 g (0,42 Mol) Methyljodid werden ohne Lösungsmittel auf einmal zugesetzt, um die GRIGNARD-Reaktion in Gang zu bringen. Danach tropft man die restlichen 54 g Methyljodid in 120 ccm Äther zu. Nachdem das gesamte Magnesium umgesetzt ist, gibt man 600 mg im Hochvakuum getrocknetes Kupfer(I)-chlorid zu, worauf sich die Lösung nach kurzer Zeit nahezu schwarz färbt. Nun kühlt man auf 20° ab und läßt 33 g (0,3 Mol) 1-Methylcyclohex-1-en-3-on so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht ansteigt. Nach beendigter Zugabe läßt man über Nacht rühren, wobei schließlich Zimmertemperatur erreicht wird. Die Zersetzung der GRIGNARD-Verbindung erfolgt mit kalter, gesättigter Ammoniumchloridlösung (35 g (0,65 Mol) NH_4Cl in der

gerade zur Lösung nötigen Menge Wasser). Zur Lösung des ausgefallenen Magnesiumhalogenids wird mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und die ätherische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit 100 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherextrakte noch zweimal mit je 150 ccm Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Zuletzt wird der Äther abgezogen und i. Vak. destilliert.

$Sdp._{13}$ 62 - 65° Ausbeute: 24,5 g (64 % d. Th.)

4. Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (148)[75]

4.1. 3-Brom-cyclohex-1-en[84]

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 41 g (0,5 Mol) trockenes Cyclohexen in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff, der zuvor über Phosphorpentoxid destilliert wurde, gelöst. Nach Zugabe von 89 g (0,5 Mol) N-Bromsuccinimid und 1 g Azoisobutyrodinitril als Radikalstarter wird unter ständigem Rühren langsam zum Sieden erhitzt. Das Anspringen der Reaktion macht sich durch ein heftiges Aufsieden bemerkbar, so daß für ausreichende Kühlung gesorgt werden muß. Nach etwa 2 Min. ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Man kocht anschließend noch 1 Std. unter Rückfluß und läßt denn auf Zimmertemperatur abkühlen. Das gebildete Succinimid ist spezifisch leichter als das Lösungsmittel und schwimmt oben. Es wird über eine Nutsche

---

84) ORGANIKUM, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 156.

abgesaugt und sorgfältig mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Filtrat und Extrakte werden vereinigt, darauf zieht man den Tetrachlorkohlenstoff bei 90 bis 120 Torr und einer Badtemperatur von 50° langsam ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

$Sdp._{16}$ 75° Ausbeute: 48 g (60 % d. Th.)

4.2. 3-Hydroxycyclohex-1-en (146)

Das bei der vorigen Reaktion gewonnene 3-Bromcyclohex-1-en (48 g, 0,3 Mol) wird zu einer Lösung von 105 g (0,76 Mol) Pottasche in 1,4 l Wasser gegeben und unter starkem Rühren 24 Stdn. bei Zimmertemperatur gehalten. Ein konzentriertere Pottaschelösung empfiehlt sich nicht, da die Hydrolyse sonst erhebliche Mengen an unerwünschtem Dicyclohex-1-en-3-yläther liefert. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Kochsalz gesättigt, fünfmal mit je 100 ccm Äther extrahiert und die vereinigten Extrakte über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird i. Vak. destilliert.

$Sdp._{11}$ 63 - 65° Ausbeute: 24 g (83 % d. Th.)

4.3. cis-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol (147)[75)76)78)]

4.3.1. Cyclopropanisierung nach SIMMONS und SMITH[76)]

65 g (1 Grammatom) Zinkstaub p. a. werden in einer Reibschale viermal mit je 50 ccm einer 3%igen Salzsäurelösung gewaschen, die Säure abdekantiert und zur Entfernung restlicher Säure dreimal mit je 70 ccm Wasser gewaschen. Das so vorbehandelte Zink

wird tropftenweise mit 100 ccm einer 2%igen Kupfter(II)-sulfatlösung versetzt, wobei durch ständiges Umrühren mit einem Pistill für eine gleichmäßige Verteilung des Kupfers auf dem Zink gesorgt wird. Der Katalysator wird dreimal mit je 120 ccm Wasser gewaschen und nach dem Abdekantieren mit Methanol auf eine Filternutsche gespült. Man wäscht gründlich mit Methanol aus und trocknet den Katalysator flüchtig an der Luft. Die endgültige Trocknung erfolgt bei 100° im Wasserstrahlvakuum. 45 g dieser so hergestellten Kupfer/Zink-Legierung werden in einem 1-l-Dreihalskolben mit einem Körnchen Jod über freier Flamme aktiviert. Nach dem Abkühlen werden 200 ccm abs. Äther und einige Körnchen Jod zugegeben, darauf unter ständigem Rühren bei einer Badtemperatur von 45° innerhalb einer halben Stunde 105 g (0,39 Mol) Methylenjodid zugetropft. Man hält das Gemisch noch 1 Std. unter Rückfluß, danach werden 22 g (0,225 Mol) 3-Hydroxycyclohex-1-en, gelöst in 50 ccm abs. Äther, langsam zugesetzt. Nach beendeter Alkoholzugabe wird weitere 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht und schließlich auf Zimmertemperatur abgekühlt. Darauf zersetzt man die Mischung mit 150 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung, worauf sich das überschüssige Zink absetzt. Man dekantiert über ein Filter ab, zieht den Rückstand mehrfach mit je 50 ccm Äther aus und wäscht die vereinigten Ätherextrakte dreimal mit je 150 ccm Pottaschelösung aus. Der sich bildende Zinkcarbonat-Niederschlag muß sorgfältig mit Äther ausgewaschen werden. Die gesammelten Ätherlösungen müssen darauf mit einer Ammoniumchloridlösung neutral gewaschen werden. Nach Trocknung über frisch geglühtem Natriumsulfat destilliert man das Lösungs-

mittel über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne ab. Die anschliessende Destillation i. Vak. ergab 15 g einer farblosen öligen Flüssigkeit, $Sdp._{11}$ 65 - 72°. Die gaschromatographische Analyse (2 m OV-17-Säule, 130°) ergab, daß im wesentlichen zwei Verbindungen im Verhältnis 1:3 vorlagen. Die in geringerer Menge angefallene Substanz (25 %) war mit dem Ausgangsalkohol identisch, die restlichen 75 % erwiesen sich auf Grund des NMR-Spektrums als das gewünschte cis-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol. Die Protonen des Cyclopropanringes lagen in Übereinstimmung mit den Angaben von DAUBEN und BEREZIN[75] bei τ = 9.35 bis 9.77. Die Trennung der beiden Alkohole erfolgte durch Drehbanddestillation i. Vak. Nach dem erstmaligen Auftreten des bicyclischen Alkohols in einer Fraktion, wurde die Drehbanddestillation abgebrochen und der Rückstand normal i. Vak. destilliert. Das so erhaltene Destillat bestand aus reinem cis-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol.

$Sdp._9$ 72° Ausbeute: 9,2 g (36 % d. Th.)

4.3.2. Cyclopropanisierung nach RAWSON und HARRISON[77]

In einem 250-ccm-Dreihalskolben werden 17 g (0,26 Grammatome) Zinkstaub und 2,58 g (26 mMol) Kupfer(I)-chlorid in 50 ccm abs. Äther aufgeschlämmt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die Apparatur mit Stickstoff gespült wird. Dann tropft man 9,8 g (0,1 Mol) 3-Hydroxycyclohexen und anschließend 34,8 g (0,13 Mol) Methylenjodid zu. Bei der Zugabe des Methylenjodids siedet die Mischung stark auf. Nach weiteren 24 Stdn. Kochen unter Rückfluß läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und arbeitet die Reaktionsmischung auf, wie es bei der Cyclopropanisierung nach SIMMONS

und SMITH (4.3.1.) angegeben ist. Das erhaltene Destillat (2 g, $Sdp._{10}$ 75°) enthält auf Grund der gaschromatographischen Analyse (2,5 m OV-17-Säule, 130°) jedoch nur 25 % des gewünschten cis-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol.

4.4. Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (148)

In einer Lösung von 12,5 g (0,11 Mol) cis-Bicyclo 4.1.0 heptan-2-ol in 500 ccm frisch über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton werden bei -35° unter Rühren innerhalb von 5 Min. 50 ccm einer Chromtrioxid-Lösung (aus 13,3 g CrO_3 in 11,5 ccm konz. H_2SO_4, aufgefüllt auf 50 ccm) gegeben. Vor und während der Reaktion strömt Stickstoff durch die Apparatur. Die Reaktion setzt sofort unter starker Wärmeentwicklung ein. Nach Zugabe des Oxydationsmittels wird noch 5 Min. weitergerührt, anschließend versetzt man mit 40 ccm Methanol zur Reduktion von überschüssigem Chromtrioxid und läßt langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Dabei färbt sich die Lösung tiefgrün. Man dekantiert von den festen Chrom(III)-salzen ab und wäscht diese zweimal mit je 300 ccm Aceton. Das Aceton wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther über eine VIGREUX-Kolonne abgezogen und der Rückstand destilliert.

$Sdp._{11}$ 78 - 79° Ausbeute: 11,8 g (97 % d. Th.)

IV Darstellung der Trifluormethansulfonate (Triflate)

1. Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (53)

In einem 50ccm-Zweihalskolben mit Innenthermometer werden 4,3 g (15 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid vorgelegt und auf -20° gekühlt. Darauf tropft man unter Rühren 1,3 g (15 mMol) Cylopentanon so langsam zu, daß die Innentemperatur nicht mehr als um 5° ansteigt. Bereits nach Zugabe eines Tropfens des Ketons tritt eine leichte Rotfärbung auf, die sich mit zunehmender Menge an Cyclopentanon verstärkt. Nach beendeter Ketonzugabe ist die Lösung dunkelrot gefärbt. Man läßt 2 Tage im Kühlschrank stehen, gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eiswasser und neutralisiert rasch die entstandene Trifluormethansulfonsäure mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Anschliessend sättigt man mit Kochsalz und extrahiert mehrfach mit je 30 ccm Äther. Die Ätherauszüge werden vereinigt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne wird i. Vak. (Ölpumpe) destilliert, wobei die Vorlage mit Methanol/Trockeneis gekühlt werden muß[+]. Bei der Destillation gehen bei 20 bis 25° und 0,5 Torr 1,6 g einer farblosen Flüssigkeit über, deren gaschromatographische Analyse (3 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 110°) das Vorliegen von zwei

---

+) Bei der Destillation des Trifluormethansulfonat/Keton-Gemisches geht ein erheblicher Teil durch Poylmerisation verloren.

Verbindungen im Verhältnis von etwa 3 : 1 ergab. Die Verbindung mit der größeren Retentionszeit wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat als nicht umgesetztes Cyclopentanon identifiziert. Die andere, zu 75 % vorliegende Verbindung wurde durch präparative Gaschromatographie (3 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 110°) isoliert.

$Sdp._{0,5}$ 21 - 23° Ausbeute: 1,3 g (40 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 4.41 (m, 1 H, -C=CH), 7.20 - 8.15 (m, 6 H, $-(CH_2)_3-$).

IR (CCl_4): 1660 cm^{-1} (Doppelbindung), 1420, 1242, 1205, 1140 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

2. Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (54)

3,0 g (11 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden auf 0° gekühlt und unter ständiger Kontrolle der Temperatur 1,1 g (10 mMol) Cycloheptanon unter Rühren so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über 5° ansteigt. Die Lösung färbt sich anfangs gelb, nach beendeter Zugabe des Ketons ist sie bereits tief rot geworden. Man rührt noch weitere 24 Stdn. bei 0 - 5° und läßt die Mischung danach noch 2 Tage im Kühlschrank (8°) stehen. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in eine kalte, mit Natriumhydrogencarbonat gesättigte Lösung, um die freigesetzte Sulfonsäure zu neutralisieren. Nach Sättigung mit Kochsalz wird fünfmal mit je 50 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel zieht man über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne ab und de-

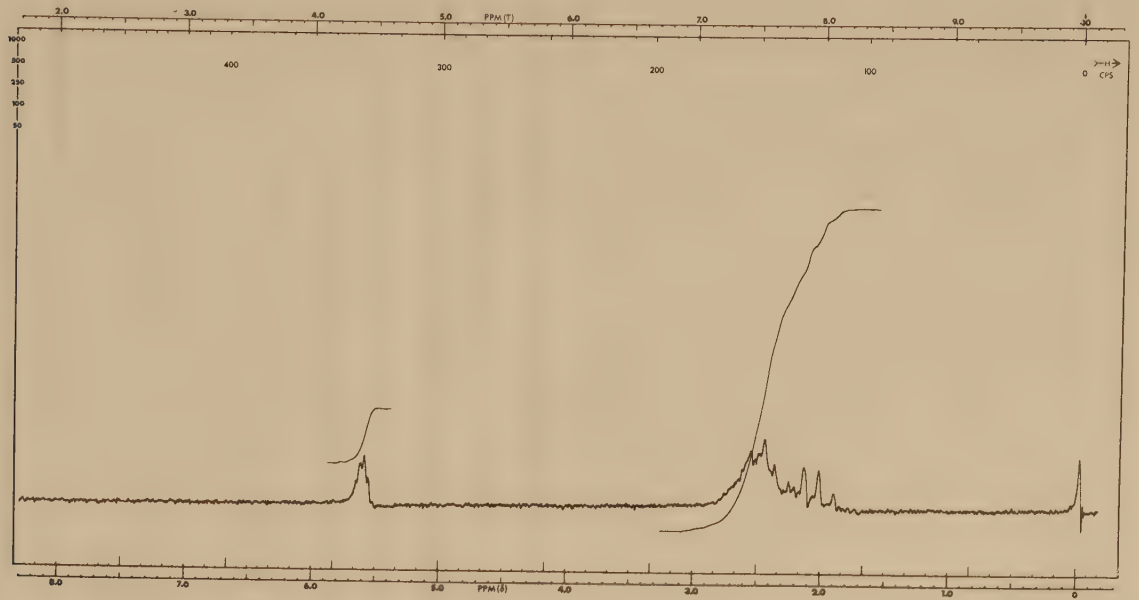


Abb. 1: NMR-Spektrum von Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

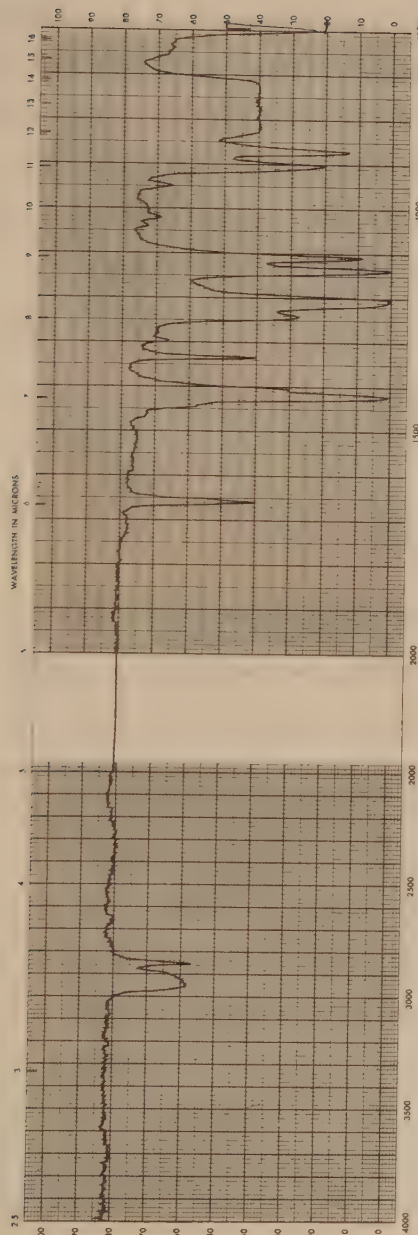


Abb. 2: IR-Spektrum von Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

stilliert i. Vak. (Ölpumpe). Man erhält 1,8 g Destillat bei 70 -73° und 4 Torr, das in Analogie zu den Verhältnissen bei der Darstellung des Cyclopentenyltrifluormethansulfonats neben Ausgangsketon das Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat enthält. Es muß durch präparative Gaschromatographie (3 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 130°) von Cycloheptanon, das die größere Retentionszeit besitzt, getrennt werden.

$Sdp._4$ 71 - 73° Ausbeute: 0,9 g (45 % d. Th.)

NMR ($CDCl_3$): τ = 4.10 (t, 1 H, -C=CH), 7.50 (m, 2 H, -C=C-CH_2), 7.83 (m, 2 H, O-C=C-CH_2), 8.30 (m, 6 H, -$(CH_2)_3$-).

IR ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1} (Doppelbindung), 1400, 1235, 1135 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

3. Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (55)

15,5 g (55 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 25 ccm Methylenchlorid gelöst und auf 5° gekühlt. Unter Rühren läßt man 6,3 g (50 mMol) Cyclootanon langsam zutropfen. Nachdem das Auftreten einer leichten Rotfärbung den Beginn der Reaktion angezeigt hat, setzt man 1 g wasserfreies Natriumcarbonat, im Verlauf der Reaktion weitere 2 g in kleinen Anteilen zu. Nachdem die gesamte Ketonmenge zugegeben worden ist, läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen und rührt noch 3 Tage. Zur Aufarbeitung gießt man in eine kalte Natriumhydrogencarbonatlösung, die mit 150 ccm Äther überschichtet ist, rührt gut durch und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 40 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätheraus-

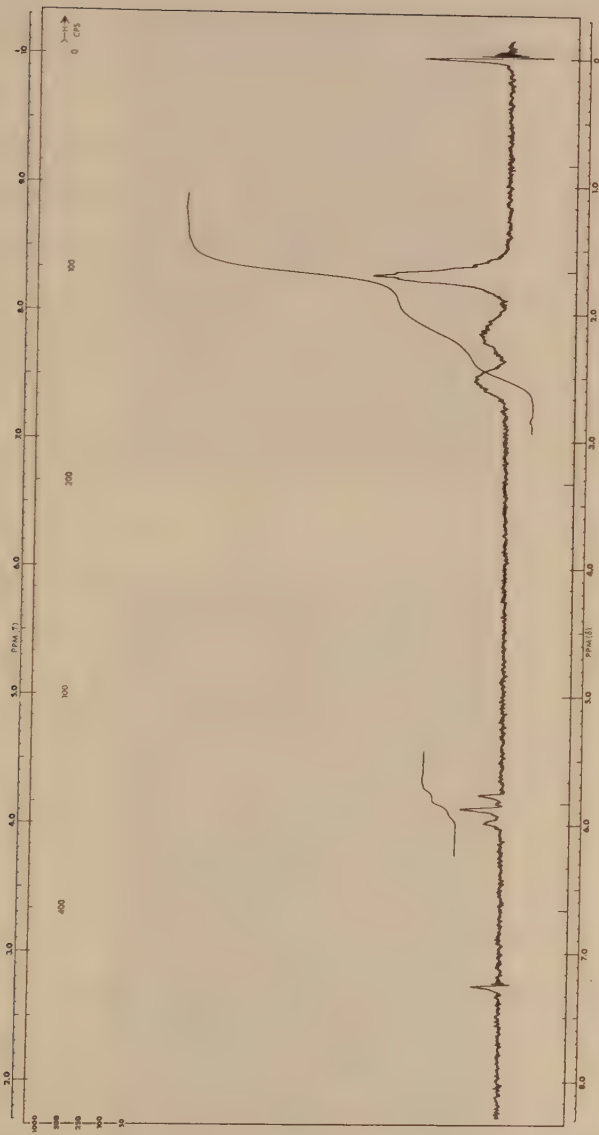


Abb. 3: NMR-Spektrum von Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in $CDCl_3$

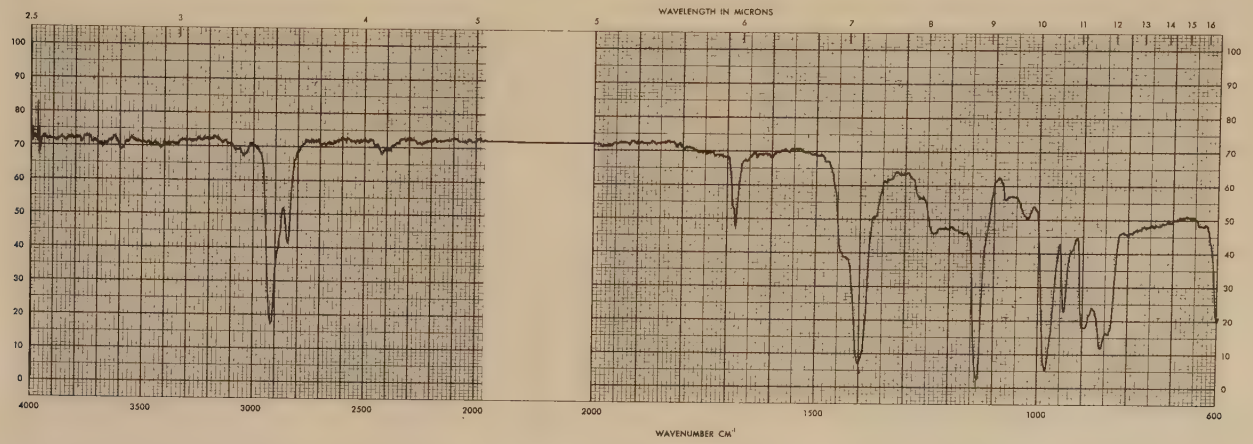


Abb. 4: IR-Spektrum von Cyclohept-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in $CHCl_3$

züge werden mit 70 ccm kochsalzgesättigtem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen (ein Abdestillieren über eine Kolonne empfiehlt sich wegen der hohen Temperaturempfindlichkeit nicht) und der Rückstand i. Vak. (Ölpumpe) destilliert. Bei 82 - 87° und 4 Torr erhält man 9 g eines farblosen Destillates, dessen gaschromatographische Analyse (4 m Äthylenglycolsuccinatsäule, 130°) eine Zusammensetzung aus 60 % Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat und 40 % Cyclooctanon ergibt. Auch hier besitzt das Keton die größere Retentionszeit. Das Trifluormethansulfonat wird durch präparative Gaschromatographie (4 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 125°) abgetrennt. Es zersetzt sich außerordentlich leicht auf der Säule, so daß auf diese Weise viel Substanz verloren geht.

Sdp.$_4$ 84 - 87° Ausbeute: 5,4 g (41 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 4.35 (t, 1 H, -C=CH), 7.30 - 8.10 (m, 4 H, $-CH_2-C=C-CH_2-$), 8.40 (m, 8 H, $-(CH_2)_4-$).

IR (CCl_4): 1680 cm^{-1} (Doppelbindung), 1415, 1235, 1210, 1141 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

4. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (119)

13,5 g (47 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Innenthermometer in 15 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -10° abgekühlt. Unter starkem Rühren werden 4,8 g (38 mMol) 2,2-Dimethylcyclohexanon zugetropft. Während dieser Zugabe werden außerdem 2,6 g (25 mMol)

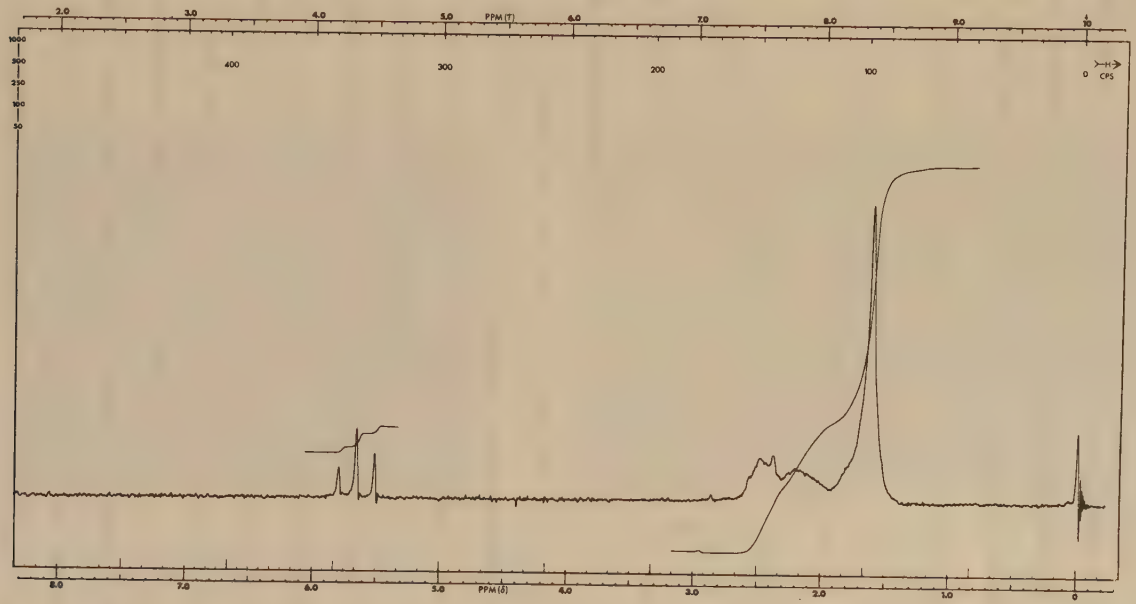


Abb. 5: NMR-Spektrum von Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

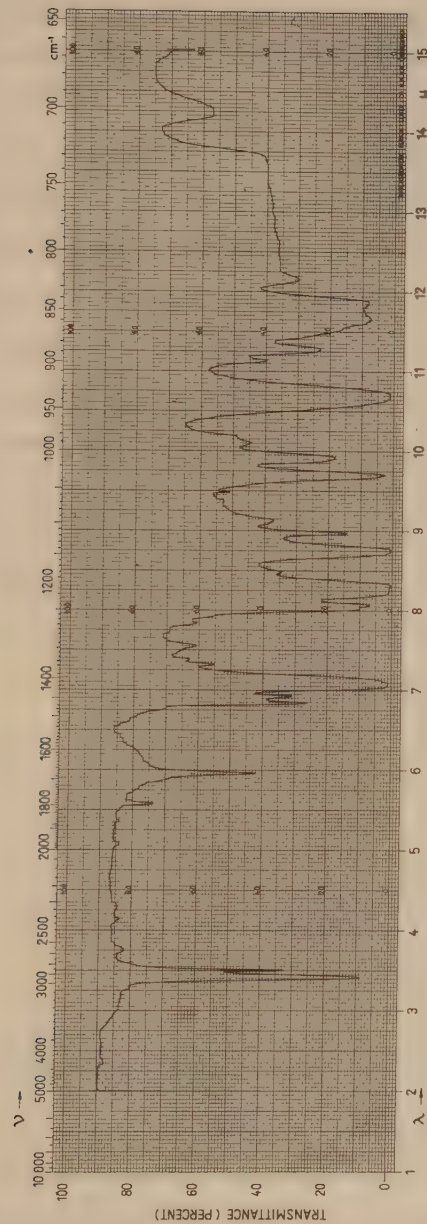


Abb. 6: IR-Spektrum von Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

Natriumcarbonat in kleinen Anteilen zugesetzt. Die Zugabe von wenigen Tropfen des Ketons rufen eine Temperaturerhöhung von einigen Graden hervor, wobei sich die Lösung orangerot färbt. Das Reaktionsgemisch wird 10 Tage bei 8° im Kühlschrank stehen gelassen, danach hat sich die Lösung tief rot gefärbt. Zur Aufarbeitung gießt man in Eiswasser, neutralisiert die Lösung schnell und sättigt mit Kochsalz. Anschließend äthert man fünfmal mit je 75 ccm Äther aus, trocknet über frisch geglühtem Natriumsulfat und zieht den Äther über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne ab. Der Rückstand wird i. Vak. (Ölpumpe) destilliert. Man erhält 5,3 g eines farblosen Destillates, das auf Grund der gaschromatographischen Analyse (3,5 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 140°) noch 20 % des Ausgangsketons enthält. Es kann durch präparative Gaschromatographie (4 m Äthylenglycolsuccinat-Säule, 140°) vom gewünschten Trifluormethansulfonat abgetrennt werden.

$Sdp._{0,2}$ 36 - 37° Ausbeute: 5,3 g (54 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 4.35 (t, 1 H, -C=CH), 7.85 (m, 2 H, $-CH_2-C=C-$), 8.35 (m, 4 H, $-(CH_2)_2-C-C=$), 8.85 (s, 6 H, $-C(CH_3)_2$).

IR (CCl_4): 1682 cm^{-1} (Doppelbindung), 1419, 1247, 1220, 1150 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

5. 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (132) und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (133)

13,5 g (47 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 20 ccm Methylenchlorid in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit In-

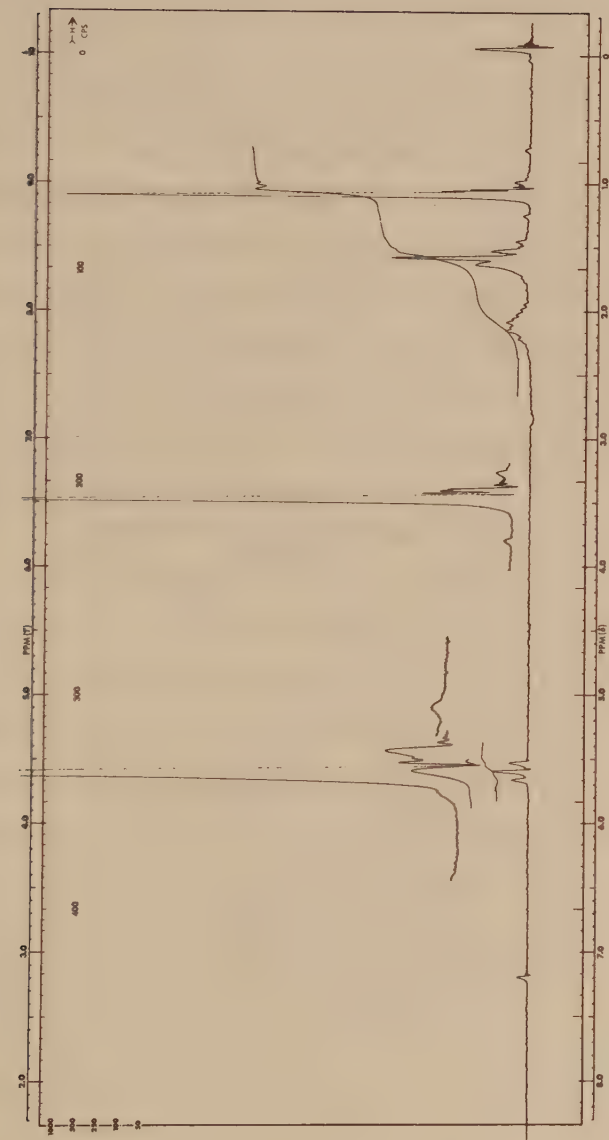


Abb. 7: NMR-Spektrum von 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

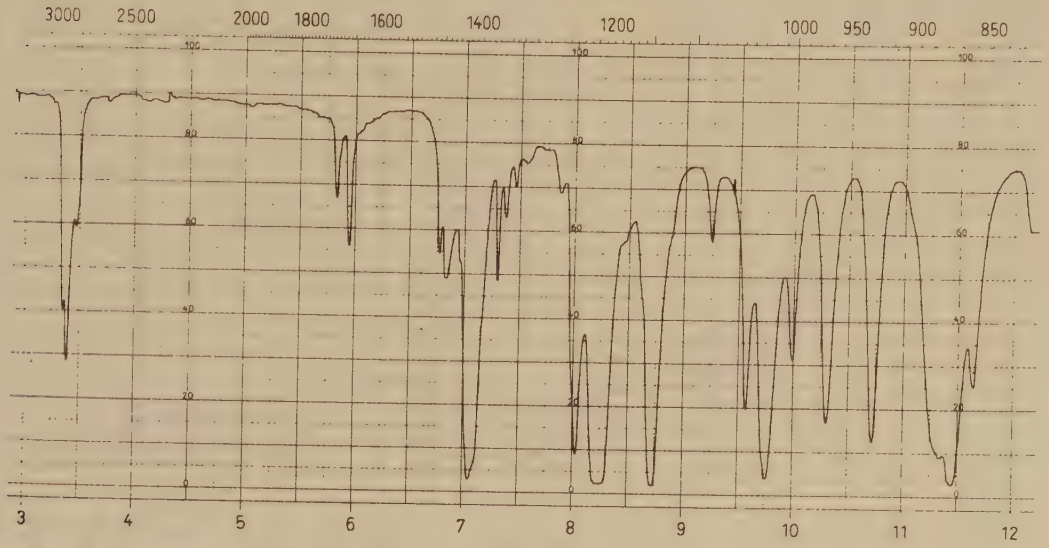


Abb. 8: IR-Spektrum von 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

nenthermometer vorgelegt und auf 0° gekühlt. Innerhalb von 15 Min. gibt man portionsweise unter ständigem Rühren 5 g (40 mMol) 3,3-Dimethylcyclohexanon und ebenfalls in kleinen Anteilen 2,5 g Natriumcarbonat hinzu. Eine Gelbfärbung und das Ansteigen der Temperatur zeigen den Beginn der Reaktion an. Nachdem die gesamte Ketonmenge zugegeben worden ist, ebenso das Natriumcarbonat, läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen und bei dieser Temperatur 5 Tage stehen. Anschließend gießt man die inzwischen dunkelrot gewordene Mischung in Eiswasser, neutralisiert und extrahiert fünfmal mit je 75 ccm Äther. Nach Trocknung mit frisch geglühtem Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne ab und destilliert i. Vak. (Ölpumpe), wobei 7,3 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten werden. Wie die gaschromatographische Analyse (4 m Diäthylenglykolsuccinat-Säule, 150°) ergab, enthält das Destillat außer 10 % Ausgangsketon zwei weitere Verbindungen zu 25 und 65 %, in denen die beiden möglichen Isomeren Trifluormethansulfonate, das 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat und das 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat vermutet werden. Zur endgültigen Identifizierung werden ihre NMR- und IR-Spektren herangezogen. Zur Aufnahme dieser Spektren wurden die beiden Isomeren durch präparative Gaschromatographie (4 m Diäthylenglykolsuccinat-Säule, 150°) isoliert.

$Sdp._{0,2}$ 36 - 38° Ausbeute (beide Isomere): 6,5 g (66 % d. Th.)

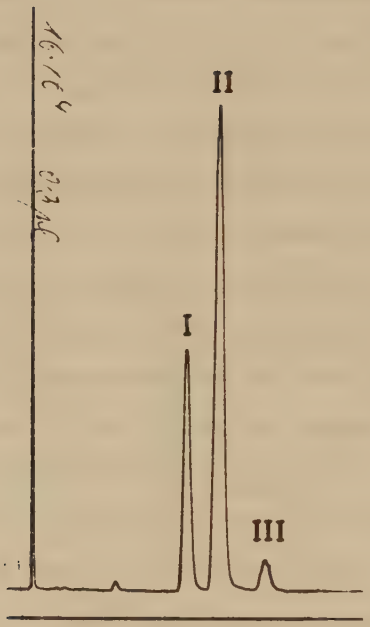


Abb. 9: Gaschromatogramm der Reaktion von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 3,3-Dimethylcyclohexanon - I: 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, II: 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, III: 3,3-Dimethylcyclohexanon

NMR (CCl_4): a) 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, 25 % - τ = 4.55 (m, 1 H, -C=CH), 6.60 - 8.80 (m, 6 H, $-(CH_2)_3-$), 8.90 (s, 6 H, $-C(CH_3)_2$).

b) 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, 65 % - τ = 4.30 (m, 1 H, -C=CH), 7.90 (m, 4 H, $-CH_2-C=C-CH_2-$), 8.65 (t, 2 H, $-C=C-C-CH_2-$), 8.98 (s, 6 H, $-C(CH_3)_2$).

IR (CCl_4): a) 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, 25 % - 1695 cm^{-1} (Doppelbindung), 1425, 1245, 1212, 1145 cm^{-1} (Sulfonsäurerest), weitere stärkere Banden bei 1030, 1007, 952, 850 cm^{-1}.

b) 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat, 65 % - 1695 cm^{-1} (Doppelbindung), 1425, 1250, 1215, 1145 cm^{-1} (Sulfonsäurerest), weitere stärkere Banden bei 1355, 1007, 930, 868 cm^{-1}.

6. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (141)

10,5 g (37 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und mit Eiswasser gekühlt. Unter starkem Rühren werden langsam 5 g (33 mMol) 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon zugesetzt. Während der Zugabe fügt man außerdem als Base 2 g (20 mMol) Natriumcarbonat in kleinen Anteilen hinzu. Man läßt die allmählich tief braun werdende Mischung 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Zur Aufarbeitung gießt man das Reaktionsgemisch in eine kalte Natriumcarbonatlösung und extrahiert dreimal mit je 100 ccm Äther, wäscht die Ätherlösung mit kochsalzgesättigtem Wasser und trocknet über frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner öliger Rückstand, der i. Vak. (Ölpumpe) langsam destilliert wird.

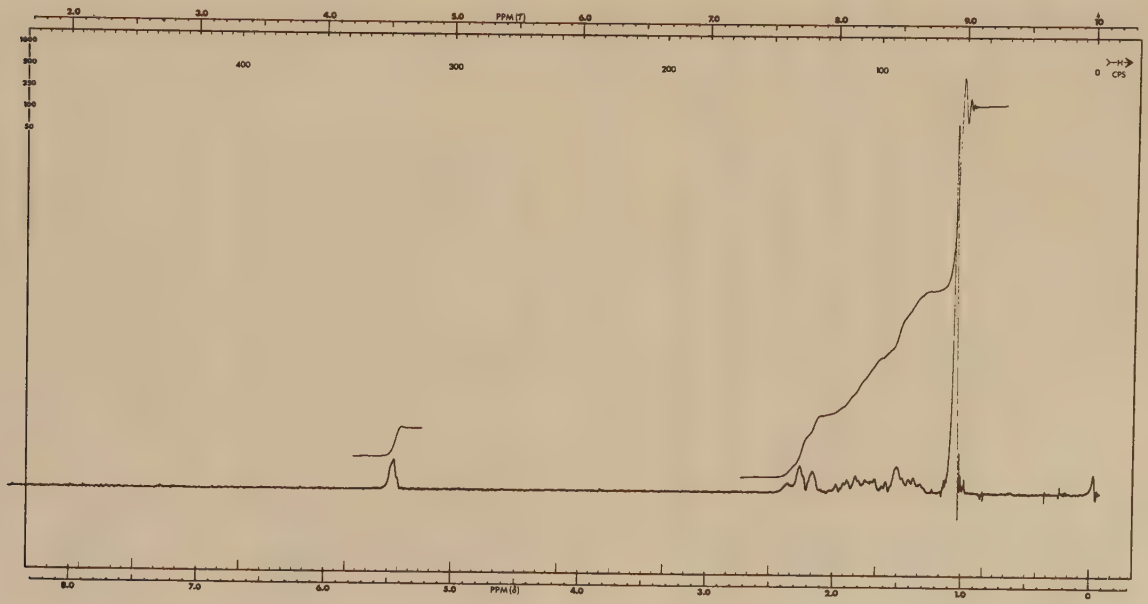


Abb. 10: NMR-Spektrum von 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

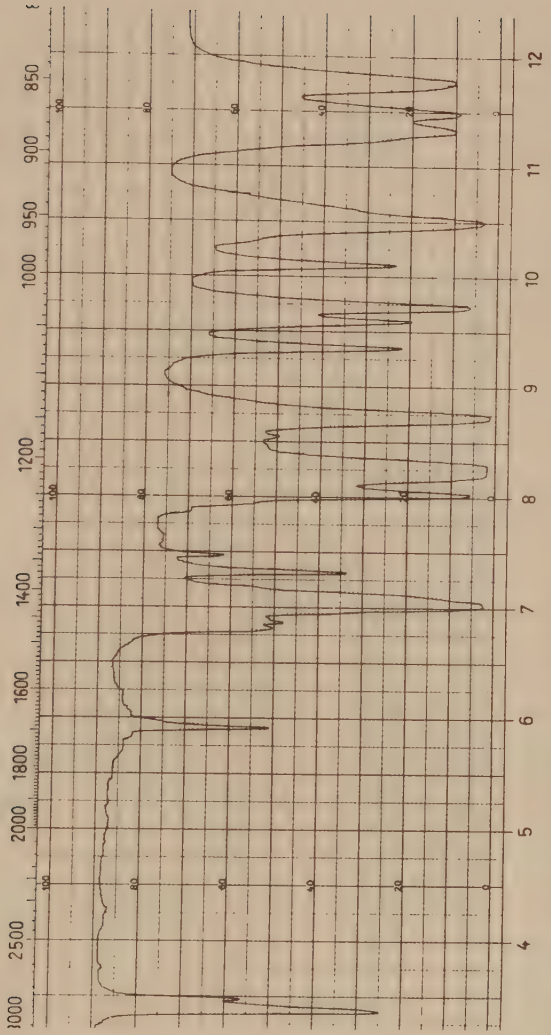


Abb. 11: IR-Spektrum von 3,3-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

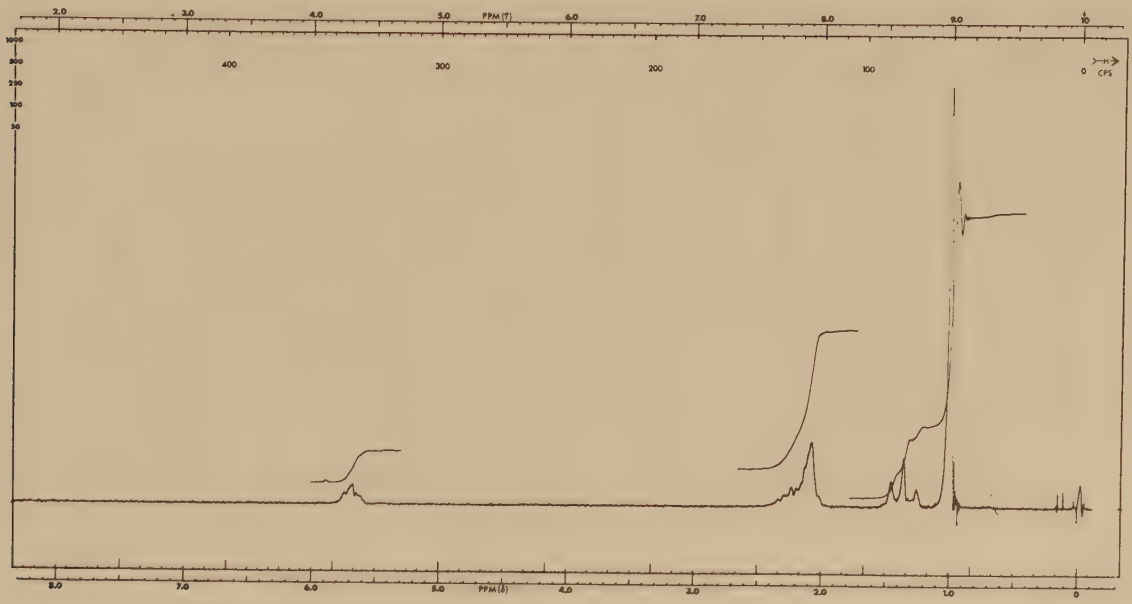


Abb. 12: NMR-Spektrum von 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

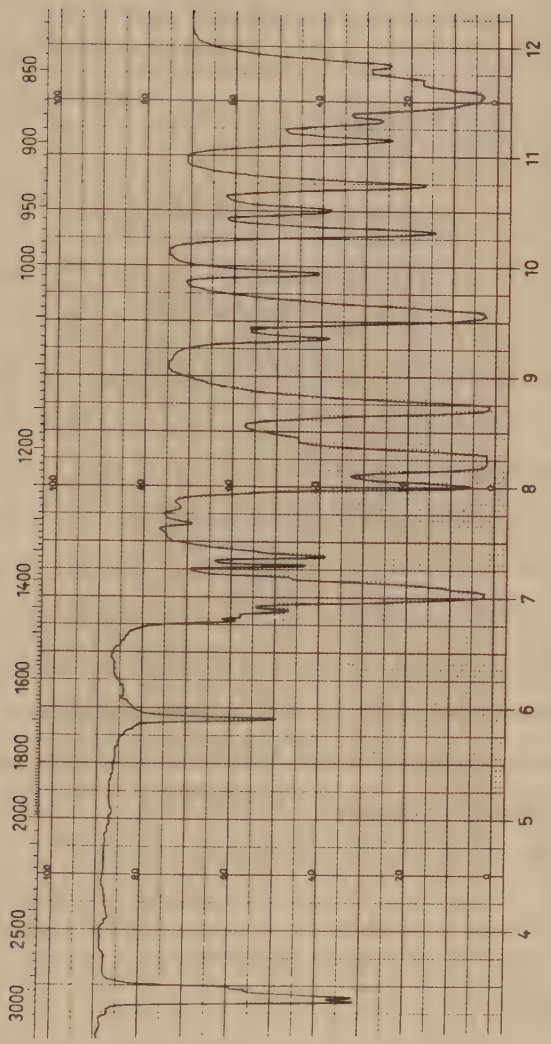


Abb. 13: IR-Spektrum von 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

$Sdp._{0,1}$ 33 - 36° Ausbeute: 6 g (63 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 4.50 (m, 1 H, -C=CH), 7.91 (d, 2 H, J = 1,5 Hz, $-CH_2-C=C-$), 8.63 (s, 2 H, $-C-CH_2-C-$), 8.89 (s, 6 H, $-C(CH_3)_2-C=C-$), 8.92 (s, 6 H, $-C=C-C-C(CH_3)_2$).

IR (CCl_4): 1690 cm^{-1} (Doppelbindung), 1425, 1250, 1215, 1145 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

7. $\Delta^{1,9}$-Octal-1-yltrifluormethansulfonat (103)

4,5 g (16 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -60° gekühlt. Anschließend setzt man unter Rühren 2 g (15 mMol) cis-Decalon-1 in kleinen Anteilen hinzu. Die Bindung der freiwerdenden Trifluormethansulfonsäure erfolgt durch Zugabe von 0,8 g (8 mMol) Natriumcarbonat. Die Reaktionsmischung wird langsam auf -20° erwärmt, wobei eine Rotfärbung den Beginn der Reaktion anzeigt. Man rührt noch 1 Std. bei -15° und läßt 8 Tage im Kühlschrank stehen. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgt wie üblich. Das gebildete Trifluormethansulfonat muß durch präparative Gaschromatographie (4 m Äthylengylcolsuccinat-Säule, 150°) von nicht umgesetztem Decalon-1 abgetrennt werden.

Sdp. 196 - 197° Ausbeute: 1,4 g (35 % d. Th.)

NMR (CCl_4): τ = 7.10 - 7.40 (m, 1 H, -CH-), 7.60 - 7.95 (m, 2 H, $O-C-CH_2-$), 8.00 - 9.10 (m, 10 H, restliche Ringprotonen).

IR (CCl_4): 1695 cm^{-1} (Doppelbindung), 1425, 1250, 1212, 1145 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

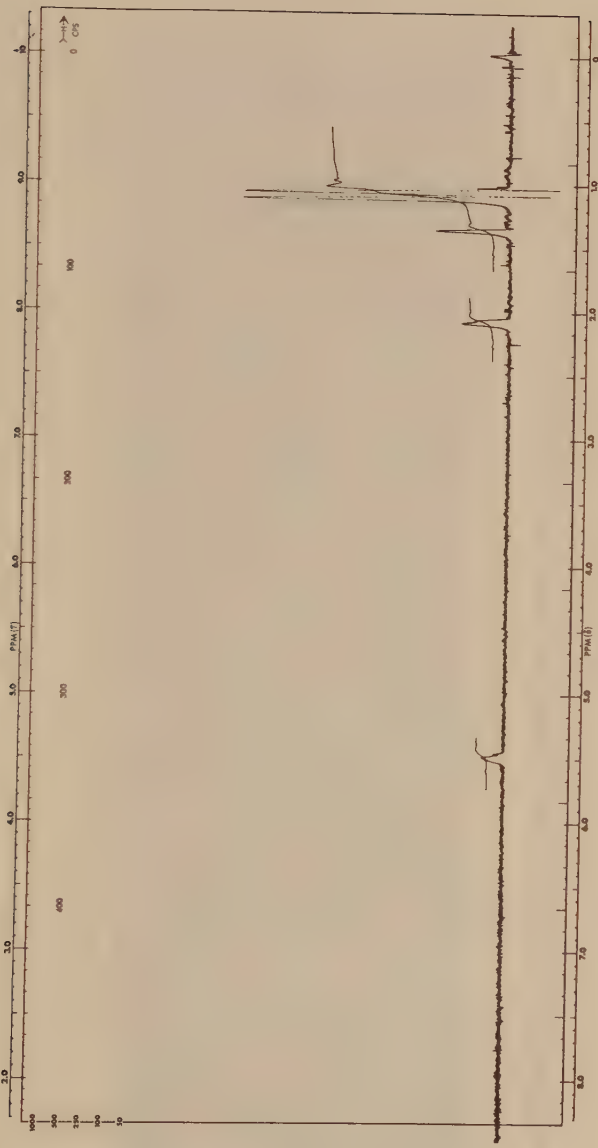


Abb. 14: NMR-Spektrum von 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

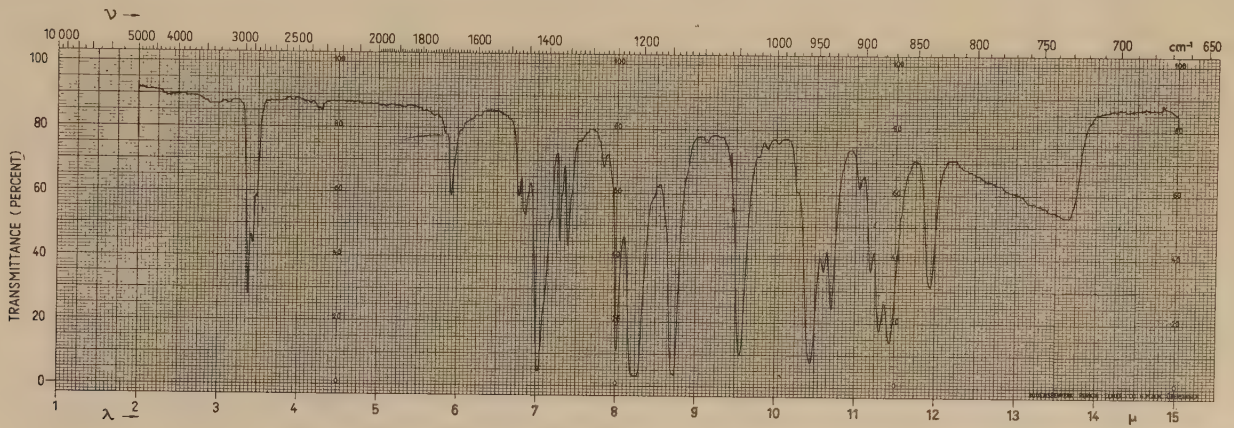


Abb. 15: IR-Spektrum von 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

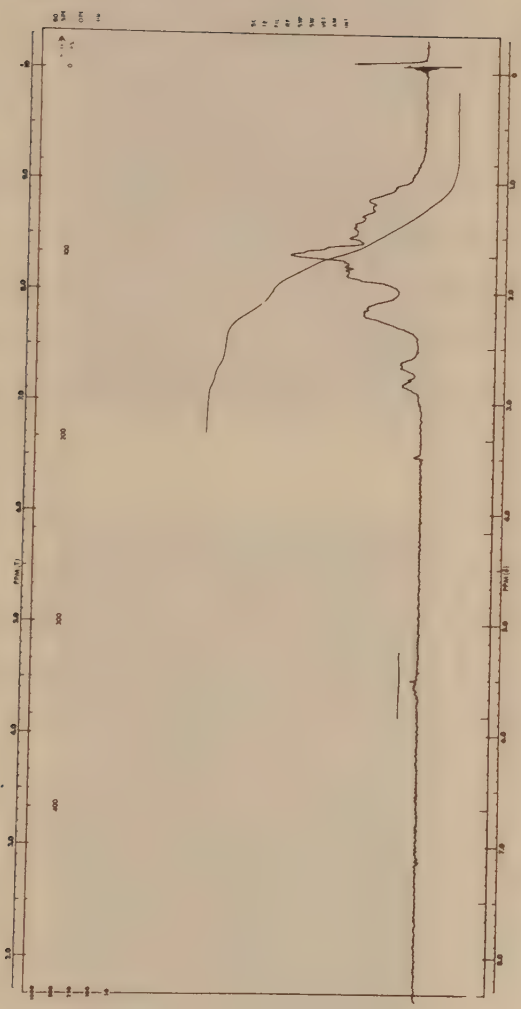


Abb. 16: NMR-Spektrum von $\Delta^{1,9}$-Octal-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

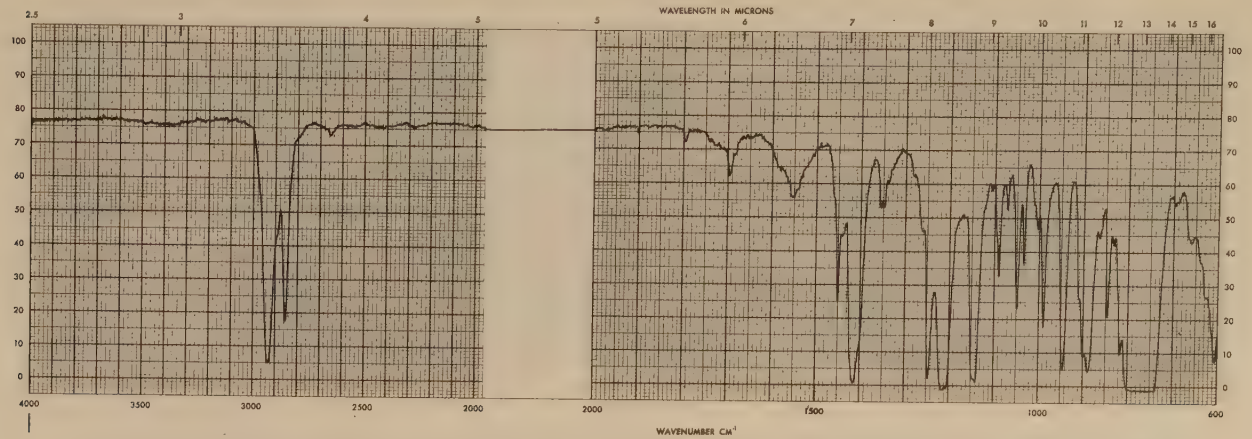


Abb. 17: IR-Spektrum von $\Delta^{1,9}$-Octal-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

8. Versuch zur Darstellung von cis-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-2-yltrifluormethansulfonat (149)

4,2 g (15 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst, 2,0 g (20 mMol) Natriumcarbonat zugegeben und auf -20° gekühlt. Unter Rühren werden 1,5 g (14 mMol) cis-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on zugetropft. Nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung violett und wird später dunkelbraun. Man rührt weitere 2 Tage bei Zimmertemperatur, danach wird in Eiswasser gegossen, das mit 30 ccm Äther überschichtet ist. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch fünfmal mit je 50 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Destillation des Rückstandes i. Vak. ($Sdp._{0,4}$ 34 - 36°) ergab 220 mg einer farblosen Substanz, die darüber hinaus nach der gaschromatographischen Analyse (4 m K-Säule, 140°), neben einer unbekannten Verbindung noch 30 % des Ausgangsketons enthielt. Die präparative Abtrennung auf gaschromatographischem Wege gelingt aber nicht, da sich die unbekannte Verbindung zu stark zersetzt. Daher wird zu ihrer Isolierung ein analoger Ansatz, ohne vorher zu destillieren, der Säulenchromatographie unterworfen (Kieselgel, 40 cm, Petroläther als Eluiermittel). Bei dieser Methode wird das bicyclische Keton in der Säule zurückgehalten. Auf diese Weise gelingt die Isolierung von 250 mg einer farblosen Substanz, die schnell dunkel wird. Zur Identifizierung werden NMR- und IR-Spektrum herangezogen. Das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei τ = 3.88 bis 4.65 (3 H) und

drei getrennte Multipletts (6 H), wobei jedes dieser Multipletts durch 2 Protonen hervorgerufen wird. Das daraus resultierende Verhältnis der vinylischen zu den restlichen Ringprotonen von 1 : 2 zwingt zu dem Schluß, daß bei der Reaktion eine Öffnung des Dreiringes stattgefunden hat und die Bildung eines Siebenringdienes erfolgt ist. Durch die Lage der Absorptionen der beiden Doppelbindungen im IR-Spektrum (1630 und 1670 cm^{-1}) kann eine Konjugation ausgeschlossen werden. Von den beiden anderen möglichen Isomeren scheidet das Cyclohepta-1,5-dien-1-yltrifluormethansulfonat wegen des Fahlens eines Dupletts (Protonen an C_6) im NMR-Spektrum aus. Demnach handelt es sich um das Cyclohept-1,4-dien-1-yltrifluormethansulfonat.

NMR (CCl_4): τ = 3.88 - 4.65 (m, 3 H, Vinylprotonen), 7.15 - 8.40 (3 m, 6 H, restliche Ringprotonen)

IR (CCl_4): 1670, 1630 cm^{-1} (Doppelbindungen), 1450, 1255, 1220, 1145 cm^{-1} (Sulfonsäurerest).

9. Versuch zur Darstellung von Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat (154)

3,5 g (12,4 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst, 2,5 g (25 mMol) wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben und auf -20° gekühlt. Unter Rühren wird 1 g (10,4 mMol) Cyclohex-2-en-1-on zugetropft und anschliessend auf 10° erwärmt. Die rotbraune Lösung wird 12 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Man filtriert vom überschüssigen Natriumcarbonat ab, wäscht dreimal mit je 10 ccm Methylenchlorid und zieht das gesamte Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rück-

Abb. 18: NMR-Spektrum von Cyclohept-1,4-dien-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

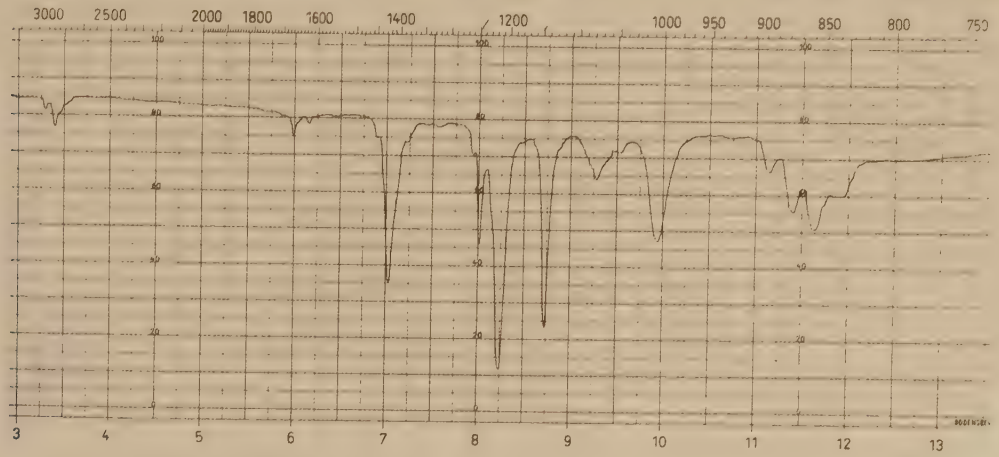


Abb. 19: IR-Spektrum von Cyclohept-1,4-dien-1-yltrifluormethansulfonat in CCl_4

stand wird auf eine Chromatographiesäule gegeben (25 cm, Kieselgel 75 - 325 mesh ASTM) und mit einem Petroläther (Sdp. 30/50°)-Benzolgemisch 1 : 1 eluiert. Es gelingt auf diese Weise, 15 mg einer farblosen Substanz zu erhalten. Ihr IR-Spektrum zeigt neben den Absorptionen des Trifluormethansulfonatrestes (1420, 1240, 1215, 1145 cm^{-1}) auch Banden bei 1685 und 1660 cm^{-1}, die auf eine Dien schließen lassen. Für ein konjugiertes Dien liegt die Bande bei 1660 cm^{-1} an sich bei zu hoher Frequenz; ob die Trifluormethansulfonatgruppierung eine solche Verschiebung nach höheren Frequenzen bewirkt, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

V Solvolysen

1. Cyclohex-1-en-1-yl-p-brombenzolsulfonat (41, X = OBs)

400 mg (1,3 mMol) des Sulfonsäureesters wurden in 20 ccm eines Methanol/Wasser-Gemisches (1 : 1) unter Zusatz von 110 mg (1,3 mMol) Pyridin 2 Monate bei 150° solvolysiert. Das in einer Ampulle eingeschmolzene Reaktionsgemisch wird zur Aufarbeitung mit 5 ccm Äther versetzt und mit soviel kochsalzgesättigtem Wasser, bis zwei Phasen entstehen. Die gaschromatographische Anayse (2,5 m K-Säule, 140°) ergab durch Vergleich mit der Retentionszeit des Cyclohexanons, daß ausschließlich dieses entstanden war.

2. Cyclopent-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (53)

220 mg (1 mMol) des Trifluormethansulfonates werden mit 2 ccm

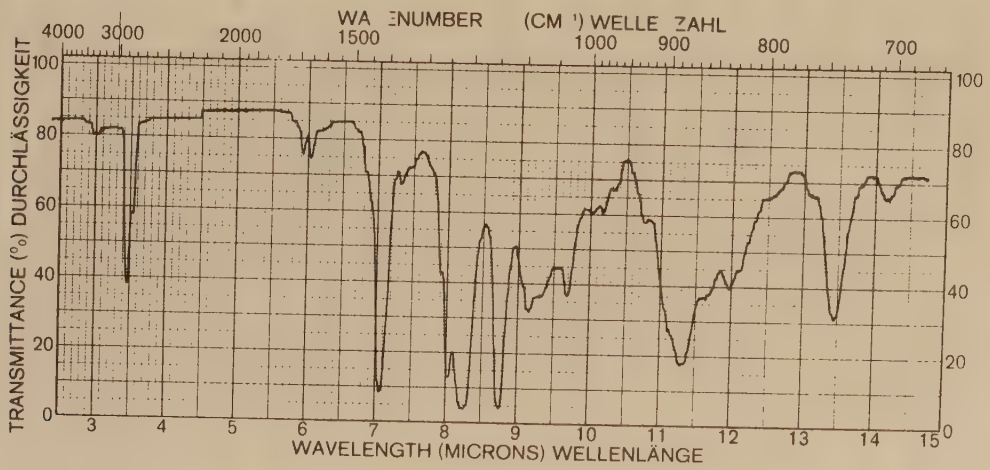


Abb. 20: IR-Spektrum des bei der Reaktion von Cyclohex-2-en-1-on mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid gebildeten Trifluormethansulfonats (Cyclohexa-1,3-dien-3-yltrifluormethansulfonat ?) (Film)

[illegible] wässriger Lösung von 230 mg (2,5 mMol) Triäthylamin in einer Ampulle eingeschmolzen und 2 Tage auf 70° erhitzt. Zur Aufarbeitung versetzte man den Ampulleninhalt mit 1 ccm Äther und fügte dann tropfenweise Äther zu, bis zur Trübung verbraucht. Die ausgefallene Base wird abgesaugt, getrocknet und gaschromatographisch untersucht (1 m K-Säule, 110°). Außer Cyclopentanon waren keine Anteile durch Vergleich mit der Retentionszeit einer authentischen Probe nachzuweisen. Durch keine weitere Verfärbung festgestellt.

3. Cyclohexyl-bis-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumsulfonat (2k)

230 mg (1 mMol) des Triäthanolaminsulfonats werden in 2 ccm [illegible] wässriger Lösung mit 230 mg (2,5 mMol) Triäthylamin in einer Ampulle 3 Tage auf 70° erhitzt. Die mit Zimmertemperatur temperierte Lösung [illegible] wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein Rückstand von 1,3 ccm Äther und 3 ccm Wasser, so daß auch zwei Phasen bilden. Die Lösungen wird gaschromatographisch untersucht (1m Polyäthylenglycolsuccinat-Säule, 110°). Es konnte lediglich die Anwesenheit von Cyclohexanon festgestellt werden. Ausgangsprodukt war durch nicht verändert.

b. Cyclohexyl-bis-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumsulfonat (2l)

b.1. Umsetzung in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (1:1)

230 mg (1 mMol) des Triäthanolaminsulfonats werden in 2 ccm eines

250 mg (2,6 mMol) Triäthylamin enthaltenden Äthanol/Wasser-Gemisches (1:1) 2 Tage bei 100° in einer Ampulle solvolysiert und wie unter V 3. beschrieben aufgearbeitet. Gaschromatographisch (2 m K-Säule, 140°) konnte als Solvolyseprodukt lediglich Cyclooctanon neben 25 % des Ausgangssulfonates festgestellt werden.

4.2. Deuteroacetolyse

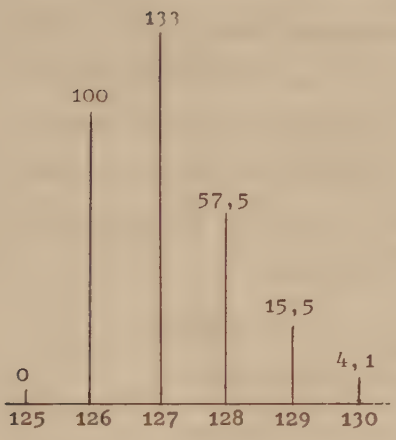
150 mg (0,8 mMol) Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonat und 120 mg (1,2 mMol) wasserfreies Natriumacetat werden in 2 ccm O-Deuteroessigsäure gelöst und in einer Ampulle 21 Tage bei 130° solvolysiert. Zur Aufarbeitung wird mit Natronlauge versetzt, bis sich ein pH-Wert von 8 - 9 eingestellt hat. Daraufhin wird mit 1%iger Salzsäure auf pH 7 gebracht, 2 ccm Äther hinzugefügt, geschüttelt und die ätherische Phase abpipettiert. Nach der gaschromatographischen Analyse (2,5 m K-Säule, 140°) waren zwei Solvolyseprodukte entstanden:

Peak I: Cyclooctanon (57) (89 %)
Peak II: Cyclooct-1-en-1-ylacetat (58) (11 %)

Die Identifizierung von Peak II als 58 kann auf Grund des IR-Spektrums (Estercarbonylbande bei 1735 cm^{-1}, Doppelbindung bei 1625 cm^{-1}) als gesichert gelten.

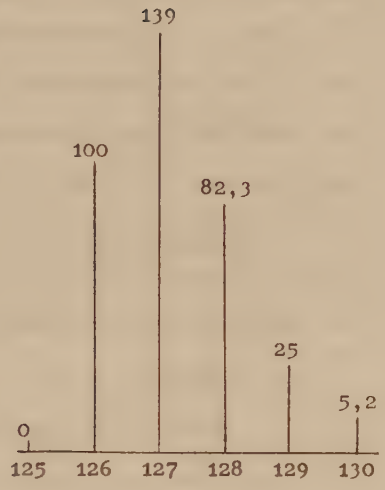
Analog zur eben beschriebenen Solvolyse wird als Blindprobe Cyclooctanon (100 mg, 0,8 mMol) mit 120 mg (1,2 mMol) wasserfreiem Natriumacetat in 2 ccm O-Deuteroessigsäure 21 Tage auf 130° erhitzt und wie bei 4.1. aufgearbeitet.

4.3. Ermittlung des Deuterierungsgrades



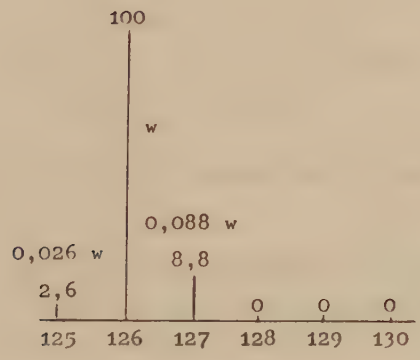
I

Auszug aus dem MS des Cyclooctanons aus der Solvolyse



II

Auszug aus dem MS des Cyclooctanons des Blindversuches



III

Auszug aus dem MS des nicht solvolysierten Cyclooctanons

Aus dem Massenspektrum[+)] des bei der Deuteroacetolyse des Cyclooct-1-en-1-yltrifluormethansulfonates gebildeten Cycloctanon (I), des solvolysierten Ketons des Blindversuches (II) und des nicht solvolysierten Ketons (III) kann die Deuteriumincorporation ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Korrekturen, die sich aus dem MS III des nicht solvolysierten Ketons ergeben, lassen sich folgende Beziehungen für die Intensitäten der einzelnen m/e-Peaks aufstellen, wenn

w = Molekülpeak des nicht deuterierten Ketons,

x = Molekülpeak des monodeuterierten Ketons,

y = Molekülpeak des dideuterierten Ketons,

z = Molekülpeak des trideuterierten Ketons

bedeuten:

a) für das durch Solvolyse gebildete Keton

m/e							
126		w	+ 0,026 x			=	100
127	0,088 w	+	x			=	133
128			0,088 x	+	y	=	57,5
129				0,088 y	+ z	=	15,5

Dieses lineare Gleichungssystem ist mit Hilfe von Determinanten

---

+) Die Peakhöhen sind bezogen auf m/e 126 = 100 (Molekülpeak des Cyclooctanons); der höchste, hier nicht interessierende Peak ist M - 28 (Eliminierung von CO), also m/e 98 bzw. 99.

leicht zu berechnen, es ist

$$w = \frac{D_w}{D}\ ,\ \text{wobei } D = \begin{vmatrix} 1 & 0{,}026 & 0 & 0 \\ 0{,}088 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}088 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}088 & 1 \end{vmatrix} = 0{,}9977$$

(Koeffizientendeterminante)

$$\text{und } D_w = \begin{vmatrix} 100 & 0{,}026 & 0 & 0 \\ 133 & 1 & 0 & 0 \\ 57{,}5 & 0{,}088 & 1 & 0 \\ 15{,}5 & 0 & 0{,}088 & 1 \end{vmatrix} = 96{,}54.$$

Analog gilt:

$$D_x = \begin{vmatrix} 1 & 100 & 0 & 0 \\ 0{,}088 & 133 & 0 & 0 \\ 0 & 57{,}5 & 1 & 0 \\ 0 & 15{,}5 & 0{,}088 & 1 \end{vmatrix} = 124{,}2$$

$$D_y = \begin{vmatrix} 1 & 0{,}026 & 100 & 0 \\ 0{,}088 & 1 & 133 & 0 \\ 0 & 0{,}088 & 57{,}5 & 0 \\ 0 & 0 & 15{,}5 & 1 \end{vmatrix} = 46{,}4$$

$$D_z = \begin{vmatrix} 1 & 0{,}026 & 0 & 100 \\ 0{,}088 & 1 & 0 & 133 \\ 0 & 0{,}088 & 1 & 57{,}5 \\ 0 & 0 & 0{,}088 & 15{,}5 \end{vmatrix} = 11{,}3$$

und $x = D_x/D$, $y = D_y/D$, $z = D_z/D$. Man erhält somit für die Koeffizienten x, x, y und z:

w = 96,6 = 34,6 % nicht deuteriertes Keton

x = 124,4 = 44,7 % monodeuteriertes Keton

y = 46,4 = 16,7 % dideuteriertes Keton

z = 11,4 = 4,0 % trideuteriertes Keton

b) für das solvolysierte Keton aus dem Blindversuch

m/e						
126		w + 0,026 x			=	100
127	0,088 w +		x		=	139
128		0,088 x +		y	=	82,3
129			0,088 y +	z	=	25

Die analoge Rechnung wie unter a) liefert:

w = 96,6 = 30,5 % nichtdeuteriertes Keton

x = 130,6 = 41,2 % monodeuteriertes Keton

y = 70,8 = 22,3 % dideuteriertes Keton

z = 18,7 = 5,9 % trideuteriertes Keton

Das Massenspektrum des Esters 58 enthält als höchsten m/e-Peak ein Fragment der Masse 108, das durch Eliminierung von Essigsäure (M = 60) aus dem Molekülion des Cyclooct-1-en-1-ylacetat (58) (M = 168) gebildet wird. Der Molekülpeak des Esters selbst ist nur zu 0,1 % vorhanden, eine Erscheinung, die bei diesen Verbindungen durchaus normal ist. Die Masse 109, die einer Monodeuterierung entspricht, wurde ebenfalls gefunden (18,1 % bezogen auf m/e 108 = 100 %). Sie kann durch einfache Acetat-Eliminierung

(M = 59) oder, was wahrscheinlicher ist, durch einen H/D-Austausch des Esters nach seiner Bildung bei der Solvolyse nachträglich im Massenspektrum durch Eliminierung von Essigsäure erscheinen.

5. 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (119)

2 g (8 mMol) des Trifluormethansulfonats werden unter Zusatz von 2,5 g (25 mMol) Triäthylamin in 8 ccm eines Äthanol/Wasser-Gemisches (1:1) 7 Tage in einer Ampulle auf 125° erhitzt. Die bei Zimmertemperatur inhomogene Lösung wird beim Erhitzen homogen. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man das Solvolysegemisch mit 6 ccm Wasser, sättigt mit Kochsalz und fügt gerade soviel Äther hinzu, daß zwei Phasen entstehen. Die organische Phase wird abpipettiert, getrocknet und auf ein Volumen von 0,5 ccm eingeengt. Die gaschromatographische Untersuchung (3 m K-Säule, 130°) ergibt, daß ein Gemisch aus 5 Verbindungen entstanden ist, das folgende prozentuale Zusammensetzung aufweist:

Peak I	39 %
Peak II	9 %
Peak III	19 %
Peak IV	18 %
Peak V	13 %

Verbindung V konnte durch Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe als 2,2-Dimethylcyclohexanon identifiziert werden. Alle anderen Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie (4 m K-Säule, 110 - 170°, Temperaturprogramm, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) isoliert. Ihre Identifizierung er-

folgte durch NMR- und IR-Spektroskopie.

a) Verbindung I (2-Methyl-3-methylen-cyclohex-1-en, 123)

NMR (CCl_4): τ = 4.32 (m, 1 H, -C=CH), 5.18 (s, 2 H, $-C=CH_2$), 7.32 - 7.74 (m, 4 H, Methylenprotonen an C_3 und C_6), 7.86 - 8.70 (m, 2 H, $-C-CH_2-C-$), 8.12 (d, 3 H, J = 1 Hz, $-C=C-CH_3$).

IR (CCl_4): 1625, 1590 cm^{-1} (konjugiertes Dien), 875 cm^{-1} ($H_2C=R_1R_2$), 1775 cm^{-1} (Oberschwingung der Bande bei 875 cm^{-1})[80].

b) Verbindung II konnte nicht identifiziert werden.

c) Verbindung III (2-Äthoxy-3,3-dimethylcyclohex-1-en, 121)

NMR (CCl_4): τ = 4.55 (m, 1 H, -C=CH), 6.85 (q, 2 H, $-OCH_2$), 7.50 - 8.60 (m, 6 H, $-(CH_2)_3-$), 8.76 (s, 6 H, $-C(CH_3)_2$), 8.94 (t, 3 H, $-OC-CH_3$).

IR (CCl_4): 1635 cm^{-1} (Doppelbindung), 1250 cm^{-1} (Äthergruppierung), 1170, 1150 cm^{-1} ($C(CH_3)_2$-Gruppierung).

d) Verbindung IV (1-Äthoxy-2,3-dimethylcyclohex-2-en, 125)

NMR (CCl_4): τ = 5.95 (m, 1 H, HC-O-), 6.75 (q, 2 H, $-OCH_2$), 7.65 - 8.33 (m, 6 H, $-(CH_2)_3-$), 8.38 (s, 3 H, $-O-C-C=C-CH_3$), 8.99 (t, 3 H, $-O-C-CH_3$).

IR (CCl_4): 1675 cm^{-1} (Doppelbindung), 1150 cm^{-1} (Äthergruppierung).

6. 3,3-Dimethyl- und 5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (132 und 133)

Die beiden isomeren Trifluormethansulfonate werden im Gemisch solvolysiert, das 30 % 3,3-Dimethyl- und 70 % des 5,5-Dimethyl-

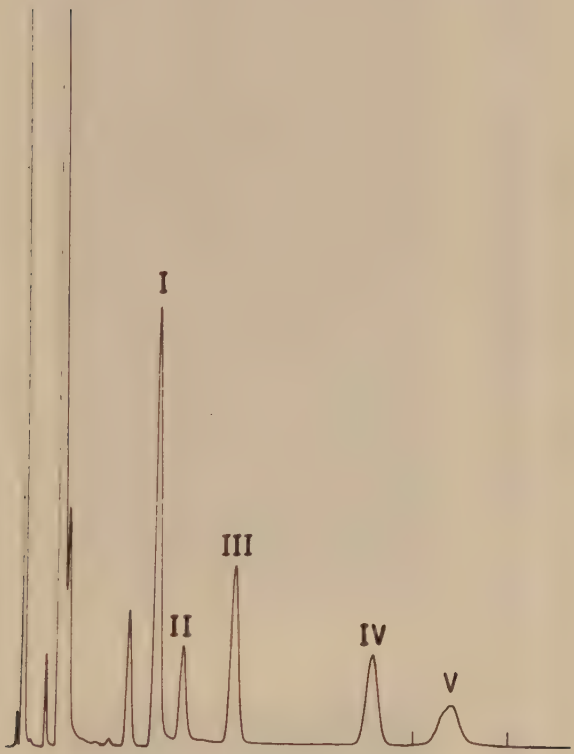


Abb. 21: Gaschromatogramm der Solvolyse von 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat in Äthanol/Wasser 1:1 (3 m K-Säule, 130°)

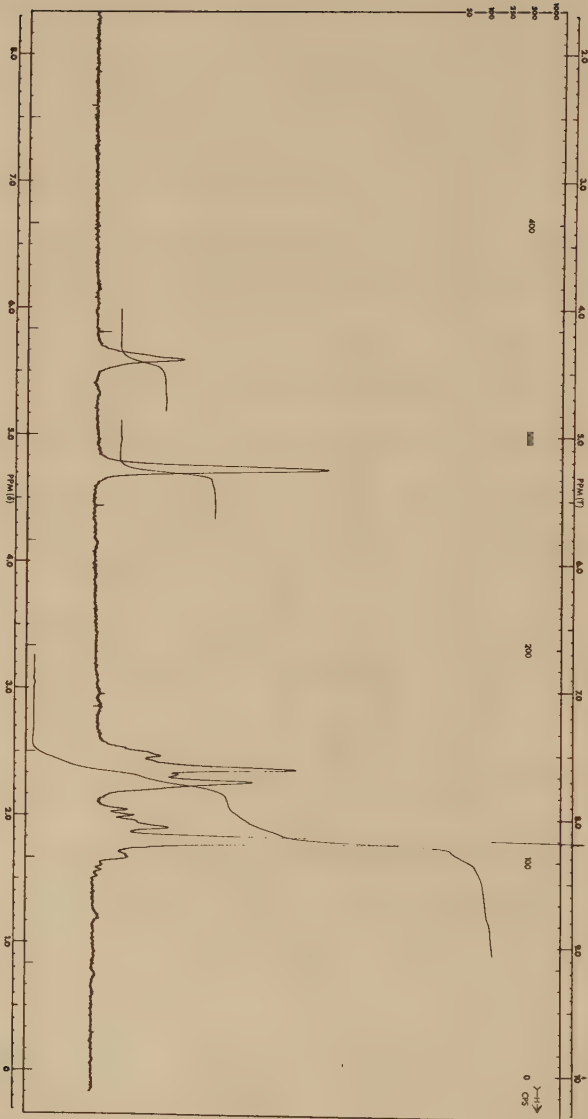


Abb. 22: NMR-Spektrum von 2-Methyl-3-methylencyclohex-1-en in CCl_4

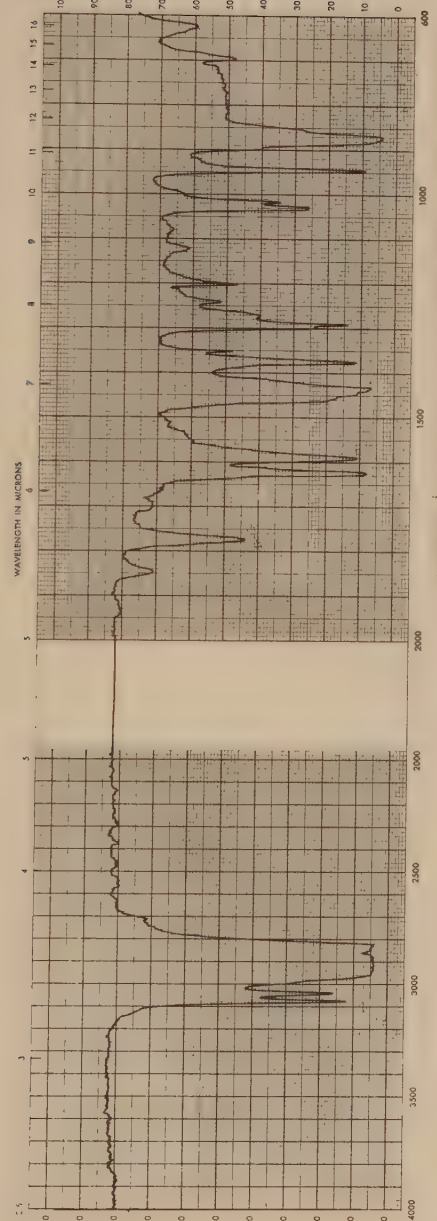


Abb. 23: IR-Spektrum von 2-Methyl-3-methylencyclohex-1-en in CCl_4

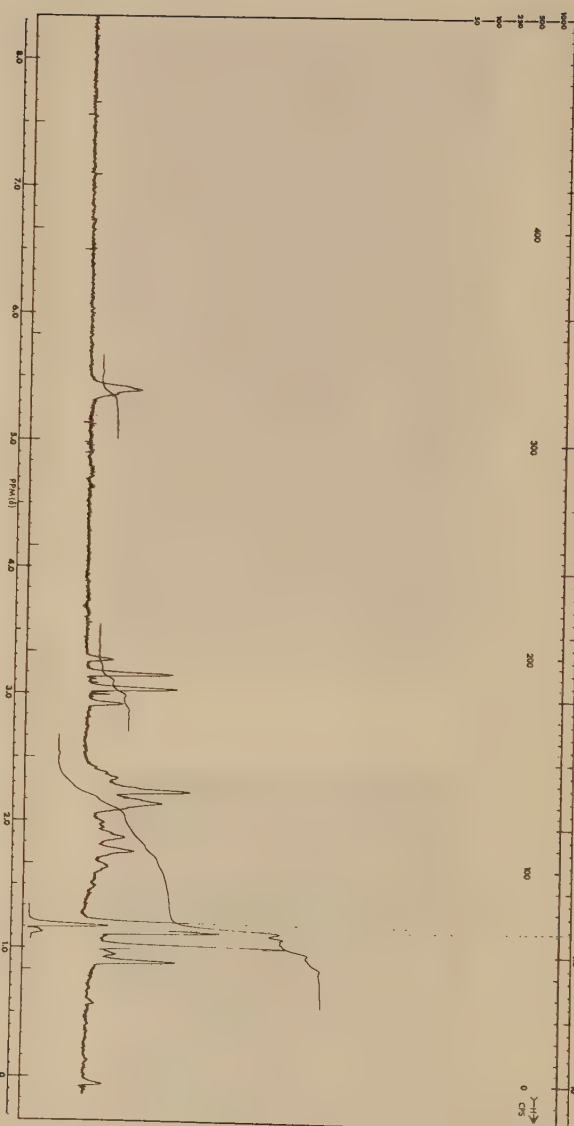


Abb. 24: NMR-Spektrum von 2-Äthoxy-3,3-dimethylcyclohex-1-en in CCl_4

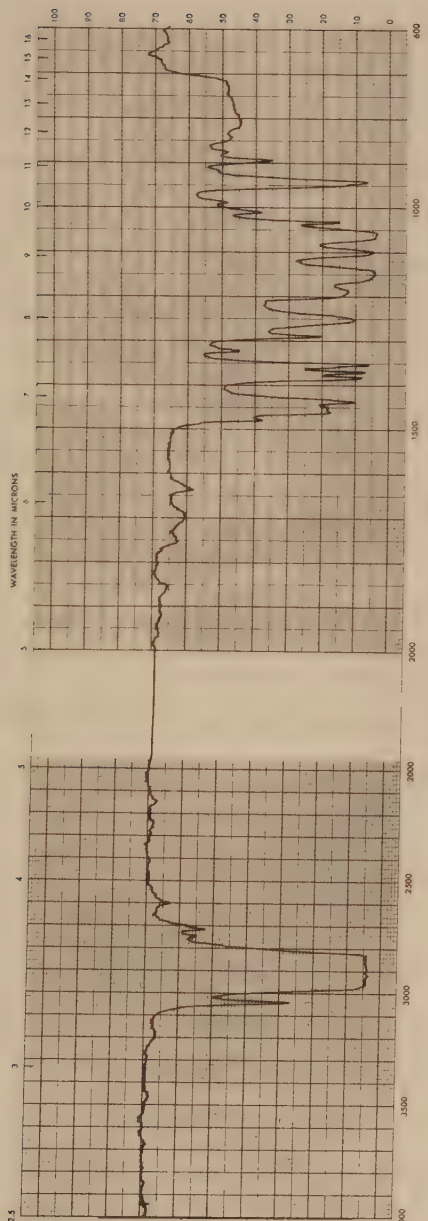


Abb. 25: IR-Spektrum von 2-Äthoxy-3,3-dimethylcyclohex-1-en in CCl_4

Abb. 26: NMR-Spektrum von 1-Äthoxy-2,3-dimethylcyclohex-2-en in CCl_4

derivates enthält. Bei allen Solvolysen werden 180 mg (1 mMol) des Estergemisches unter Zusatz von 200 mg Triäthylamin eingesetzt. Die Produktanalyse erfolgt gaschromatographisch mit einer 3 m K-Säule bei 150°. Die Solvolysetemperatur beträgt 125°, die Solvolysedauer 7 Tage, sämtliche Solvolysen werden in einer dickwandigen Ampulle durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wird wie üblich (V 3.) verfahren. Als Lösungsmittel dienen jeweils 3 ccm aus Gemischen von a) Äthanol/Wasser (1:1), b) Äthanol/Wasser (3:7) und c) Acetonitril/Wasser (1:1). Als Reaktionsprodukt kann in allen drei Fällen lediglich 3,3-Dimethylcyclohexanon nachgewiesen werden.

7. 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (141)

Für die Solvolysen in Gemischen von Äthanol/Wasser (1:1) und Äthanol/Wasser (3:7) werden jeweils 290 mg (1 mMol) Ester mit 200 mg Triäthylamin und 3 ccm des Lösungsmittels in einer Ampulle 7 Tage auf 125° erhitzt und anschließend wie üblich aufgearbeitet (V 3.). Die gaschromatographische Analyse (3 m K-Säule, 150°) ergibt als Solvolyseprodukt nur das 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon.

Eine weitere Solvolyse wird in einem 2,2,2-Trifluoräthanol/Wasser-Gemisch (8:2) durchgeführt. 430 mg (1,5 mMol) des Trifluormethansulfonats wurden mit 350 mg (3,5 mMol) Calciumcarbonat und 3 ccm des Lösungsmittel-Gemisches 7 Tage bei 125° in einer Ampulle solvolysiert. Mit Hilfe eines mit eingeschmolzenen Magnetstäbchens kann die Mischung ständig gerührt werden.

Nach der üblichen Aufarbeitung wird gaschromatographisch festgestellt (3 m K-Säule, 150°), daß das Trifluormethansulfonat noch nicht merklich solvolysiert ist. Darauf wird die Solvolyse mit der gleichen Menge wiederholt, die Temperatur jedoch auf 140° gesteigert und die Solvolysedauer auf 20 Tage ausgedehnt. Jetzt kann gaschromatographisch die Anwesenheit des 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanons festgestellt werden, eine weitere Verbindung ist aber auch hier nicht entstanden.

L e b e n s l a u f

Am 20. März 1940 wurde ich als Sohn des Eugen Bocher und seiner Ehefrau Marta, geb. Klumpp, in Esslingen am Neckar geboren. Die Volksschule besuchte ich in Esslingen, anschließend das Schelztor-Gymnasium in Esslingen bis zur Mittleren Reife. Im Frühjahr 1956 wechselte ich an die Wirtschaftsoberschule in Esslingen über und bestand dort im Frühjahr 1959 die Reifeprüfung. Zur Erlangung eines allgemein gültigen Reifezeugnisses legte ich im Herbst 1961 an der Halepaghen-Schule in Buxtehude die Reifeprüfung für Schulfremde nach dem Lehrplan eines Mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums ab. Nach dem Studium von drei Semestern Betriebswirtschaft begann ich im Wintersemester 1961/62 an der Universität Tübingen mit dem Studium der Chemie, bestand im November 1964 die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1967 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker. Von Oktober 1967 bis April 1968 führte ich im Chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack die Diplomarbeit aus und begann im Anschluß daran, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack, die vorliegende Promotionsarbeit über "Versuche zur Synthese und Solvolyse von cyclischen Vinylsulfonsäureestern". Seit 27. Juni 1969 bin ich mit Ursula, geb. Beißwenger, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer außer Herrn Prof. Dr. M. Hanack waren die Herren Professoren und Dozenten D. Babel, E. Bayer, W. Braun, W. Bues, H. Hellmann, G. Kortüm, W. Kraus, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Rau, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, E. Stumpp, H. Suhr, H.-G. Trieschmann (Chemie); H. Krüger, G. Mack, G. Möllenstedt, R. Mühleisen (Physik); P. Roquette, W. Schweizer, H. Wielandt (Mathematik); W. Bayh, W. v. Engelhardt, G. Müller (Mineralogie).